Studies on Luminescent Materials. III. On the Photoconductivity and the Molecular Vibration Structure of Fluorescence Spectra of the Zinc Sulphide Crystal Phosphors.*

By Yasuo UEHARA.

(Received February 24, 1941.)

Theory of Photoconductivity of ZnS phosphors. Pure ZnS phosphor containing no activator impurities as well as ZnS phosphors activated by Cu or Ag can emit a remarkable fluorescence by the exitation of ultraviolet ray or cathode ray.

It was pointed out by the author[1],[2] that the resonance radiation, in its wide meaning, in the activation centre is responsible for the fluorescence of these phosphors.

Fig. 1 shows the energy level diagram of the pure ZnS and ZnS/Cu phosphors schematically.

If the ZnS phosphors absorb the excitation energy, an electron of the impurity atom such as Zn atom or Cu^+ ion in the activation centre makes a transition from the ground state to excited states. When this electron in an exited state absorbs the heat energy from the crystal lattice, it can make a transition to the conduction band and be free to move in the crystal phosphor.

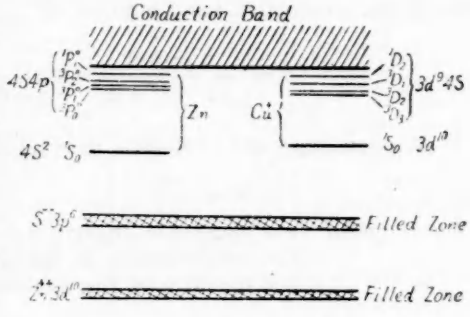


Fig. 1. Energy level diagram of the pure ZnS and the ZnS/Cu phosphor.

When the temperature is so low that the electron in the excited states cannot make a transition to the conduction band by absorbing heat energy, photoconductivity should disappear.

We wish to calculate the temperature dependence of photoconductivity of ZnS phosphors by the similar method as the theory of photoconductivity of F-centre of the alkalihalide crystals, proposed by N. F. Mott.[3],[4]

As quoted above, an electron in the levels of $^1D_2$, $^3D_1$, $^3D_2$, $^3D_3$ of Cu^+ ion or $^1P_1$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$ of Zn Atom in the activation centre can make

---

* Read before at the Monthly Meeting of the J. Chem. Soc. Japan, September, 16, 1939 and reported on the *J. Chem. Soc. Japan*, **60** (1939), 1293.

(1) Y. Uehara, This Bulletin, **14** (1939), 539.
(2) Y. Uehara, *ibid.*, **15** (1939), 214.
(3) N.F. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, (London), **50** (1938), 196.
(4) N.F. Mott, *Trans. Faraday. Soc.*, **34** (1938). 506.

CHEMISTRY HALL LIBRARY

a transition to the conduction band by absorbing elastic (or molecular) vibration energy.[1]

For the sake of simplicity, we assume only on energy level of excited state which represents all four levels of excited states.

Suppose that the activation energy necessary to free the electron from this exicited states is ΔE, then the probability per unit time that the electron is released, will be approximately

$$A e^{-\Delta E/kT} \tag{1}$$

k = Boltzmann's constant,
T = Absolute temperature,

with A of the order of magnitude of the elastic vibrations which is about 3.66×10^{12} sec.$^{-1}$, as we shall see in the following sections. Let B be the probability per unit time that an electron in the excited state drops back into the ground state, either with the emission of fluorescence or by giving up it's energy as elastic vibration energy to the lattice. Then the quantum yield η that an electron in the exicited state makes a transition to the conduction band is given by

$$\eta = \frac{A e^{-\Delta E/kT}}{A e^{-\Delta E/kT}+B} = \frac{1}{1+B/A e^{\Delta E/kT}} \tag{2}$$

We can express the electric conductivity in the crystal as follows,

$$J = Ne\omega$$

with e = electronic charge,
N = total number of the electrons in the unit volume,
ω = mobility of the electrons.

The mobility of the electrons in the polar crystals is given as follows, by the theory of Fröhlich and Mott,[5]

$$\omega = 2\sqrt{\frac{3}{\pi m k\Theta}}\cdot e\cdot a_0\cdot(e^{\Theta/T}-1)\cdot\frac{\varepsilon-\varepsilon_0+1}{\varepsilon-\varepsilon_0} \tag{4}$$

$$\equiv C(e^{\Theta/T}-1)$$

$$C \equiv 2\sqrt{\frac{3}{\pi m k\Theta}}\cdot e\cdot a_0\cdot\frac{\varepsilon-\varepsilon_0+1}{\varepsilon-\varepsilon_0}$$

with m = mass of the electron,
Θ = characteristic temperature of the crystal,
a_0 = radius of the Bohr orbit of hydrogen,
ε = dielectric constant in the static field,
ε_0 = contribution to the dielectric constant for the polarisability of the ions.

(5) H. Fröhlich, N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, (London), **171** (1939), 496.

Then the photoconductivity σ is given as follows

$$\begin{aligned}\sigma &= Ne\omega\eta \\ &= NeC(e^{\Theta/T}-1)\cdot\frac{1}{1+B/A\,e^{\Delta E/kT}} \\ &\equiv K\cdot\frac{1}{1+B/A\,e^{\Delta E/kT}}\cdot(e^{\Theta/T}-1) \qquad (6)\end{aligned}$$

$$K \equiv NeC = 2N\sqrt{\frac{3}{\pi mk\Theta}}\cdot e^2\cdot a_0\cdot\frac{\varepsilon-\varepsilon_0+1}{\varepsilon-\varepsilon_0} \qquad (7)$$

or $$\log\sigma = \log K+\log\left\{\frac{1}{1+B/A\,e^{\Delta E/kT}}(e^{\Theta/kT}-1)\right\} \qquad (8)$$

With $\Theta = 175$ for Zincblende,[6] we get the following values, to obtain a good fit between the calculated values from eq. (9) and the observed values by Lentz[7] for Zincblende,

$$\left.\begin{aligned}B/A &= 2.13\times10^{-3}, \quad (A = 3.66\times10^{12}\ \text{sec}^{-1}) \\ \Delta E &= 0.081\ eV\end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

We can now get $1/B=1.28\times10^{-10}$ sec. This value obtained above is reasonable for the mean time in the excited state.**

Fig. 2 shows the photoconductivity curve visa temperature calculated from eq. (9) with the values of (10) and also the observed values by Lentz. The coincidence between these two values is satisfactory.

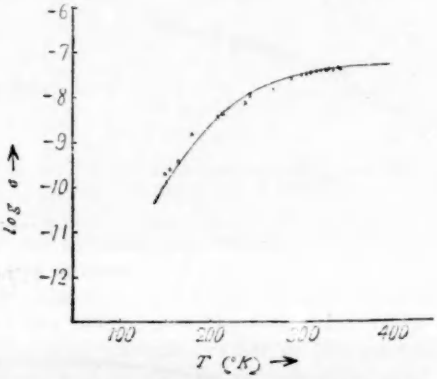


Fig. 2. Temperature dependence of the photoconductivity of ZnS phosphor; thick line (theoretical curve), cross (observed value).

As the results, we can say that the resonance radiation, in the wide meaning, in the activation centre is responsible for the fluorescence of ZnS phosphors. If it is the case, we can expect that the molecular vibration structure should be observed in the fluorescence spectra of ZnS phosphors.

In facts, the author could observe the molecular vibration structure in the fluorescence spectra, as we shall see in the following sections.

Observation of the fluorescence spectra. The fluorescence of ZnS phosphors excited by Hg 3650 A line was photographed by means of Zeiss three glass prism spectrograph.

(6) K. Försterling, *Z. Physik*, **8** (1922), 251; **3** (1920), 9.
(7) H. Lentz, *Ann. Physik*, **77** (1925), 449.
** Mott got the valeus for the quantities for the colour centre of NaCl, $E=0.075$ eV, $1/B=0.7\times10^{-10}$ sec.

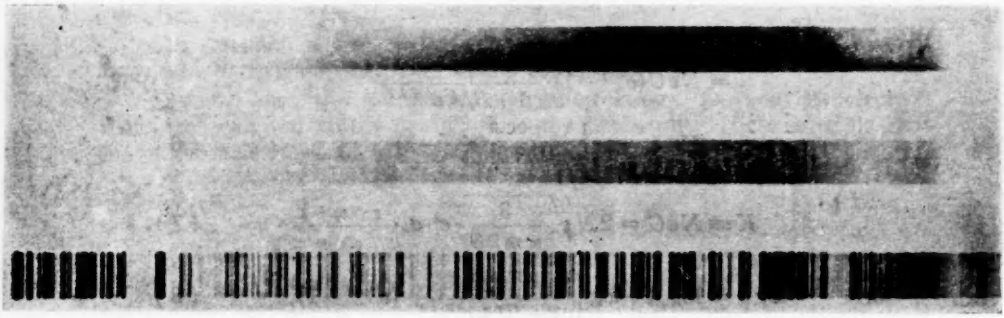
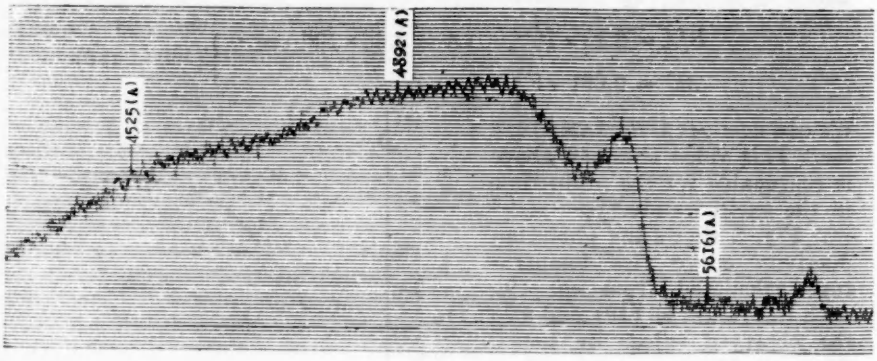
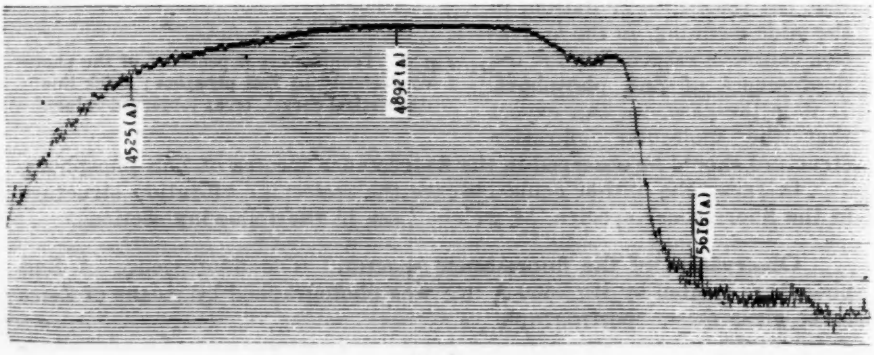


Fig. 3. Fluorescence spectra of (1) pure ZnS and (2) ZnS/Cu at +150°C.



(1)



(2)

Fig. 4. Microphotometer curves of fluorescence spectra of (1) pure ZnS and (2) ZnS/Cu at +150°C.

The same apparatus and methods as that reported in the previous paper[2] were used in the present measurements. The measurements of fluorescence spectra were carried out at the temperature covering a range from −185°C to +300°C. We could observe the molecular vibration structure of the fluorescence spectra most obviously at the temperature about +150°C. The fluorescence spectra of the pure ZnS phosphor and the ZnS phosphor containing 1×10^{-5} g. atom/mol. Cu as an activator were shown in the figures (1) and (2) of Fig. 3 respectively. The microphotometer curves for the fluorescence spectra of the pure ZnS and ZnS/Cu phosphors were given in the curves (1) and (2) of Fig. 4 respectively. Also the (mean) energy distribution curves of the fluorescence spectra of both phosphors were given in the curves (I) and (II) of Fig. 5 respectively. The each fluorescence band given by the curves (I) and (II) in Fig. 5 are caused from the transition $^3P_1\rightarrow{}^1S_0$ in the pure ZnS phosphor and $^3D_3\rightarrow{}^1S_0$ in the ZnS/Cu phosphor respectively, as already shown in the previous paper.[1]

The fluorescence spectra for both the pure ZnS phosphor and the ZnS/Cu phosphor have the identical structure, within the range of error, consisting of many diffused lines.

The observed values of the wave length and wave number of these spectra were shown in Table 1.

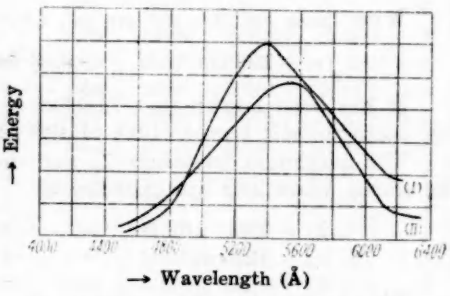


Fig. 5. Fluorescence spectra of (1) pure ZnS and (II) ZnS/Cu at +150°C.

Theoretical interpretations for the experimental results. The properties of the molecular and elastric vibrations in the polar crystals have been extensively investigated by Born, Kármán, and many other investigators. According to their theory, we can distinguish the molecular vibrations and elastic vibrations in the diatomic crystals, so far as the masses of atoms or ions constituting the binary crystals are not identical each other. Although the molecular vibration frequency of Zincblende crystal has not yet been known experimentally, its theoretical value has been obtained as follows,

from the Madelung-Einstein formula[8]

$$\lambda_M = 44.8\mu \qquad \nu_M = 223.2\ \mathrm{cm}^{-1},$$

and from the Lindemann formula[8]

$$\lambda_L = 36.9\mu \qquad \nu_L = 271.0\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

On the other hand, F. Seitz[9] gave the following formula for the cubic crystal, from the viewpoint of quantum mechanics,

(8) C. Schaefer, F. Mottossi "Das ultrarote Spectrum," 285, Berlin (1930).
(9) R. B. Barnes, R. R. Brattain, F. Seitz, *Phys. Rev.*, **48** (1935), 582.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{f}{M}\right)^{1/2} \qquad (11),$$

with $f = (C_{11}+C_{44})\times r$, $M = \dfrac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$

C_{11}, C_{44} = elastic constant in the terms of Voigt,
r = the shortest distance between two unlike atoms,
m_1, m_2 = mass of each unlike atom.

For Zincblende these quantities have following values,[6],

$C_{11} = 9.43 \times 10^{10}$,
$C_{44} = 4.34 \times 10^{11}$,
$r = 2.35$Å.

With these results, we can get from eq. (11)

$$\nu_s = 226\ \text{cm}^{-1}, \qquad \lambda_s = 44.2\ \mu.$$

It has been known that Zincblende shows Reststrahlen at 31 μ and the characteristic temperature of this crystal is 175.[6]

The maximum frequency $\tilde{\nu}_m$ and the corresponding wave number of the elastic vibrations are expected as

$\tilde{\nu} = 3.66\times10^{12}\ \text{sec}.^{-1}$
$\nu_m = 122\ \text{cm}^{-1}$.

We can see that the maximum frequency of the elastic vibrations is almost equal to one half of the fundamental frequency of the molecular vibrations.

By assuming the usual formula for the diatomic molecule in this case, we can analize the observed fluorescence spectra as follows,

$$\nu = 1805 + 315\,(v'+1/2) - 236\,(v''+1/2) + \cdots \qquad (12)$$

with v' = vibration quantum number for the excited state,
v'' = vibration quantum number for the ground state.

The calculated values from eq. (12) were given in Table 1 together with the wave number difference ($\Delta\nu$) between the calculated values and the observed values. The molecular vibration structure of ZnS phosphor activated by Cu is identical with that of pure ZnS, as mentioned above. This fact can be explained as follows. The molecular vibration will be influenced by the presence of atoms of other kinds only in the magnitude of second order.[10] Since Cu atom has almost the same mass as Zn atom especially in our case, the variation of the frequency of the molecular vibrations caused by the substitution of Zn atom by minute amount of Cu atom (of the order of 10^{-5}) is very small, as we can evaluate it from the Madelung-Einstein, Lindemann or Seitz formula.

(10) J. Frenkel, *Rhys. Rev.*, **37** (1931), 17.

Table 1. Fluorescence spectra of the pure ZnS phosphor (at+150°C).

$\lambda_{obs.}$ (Å)	$\nu_{obs.}$ (cm^{-1})	$\nu_{calc.}$ (cm^{-1})	$(v'v'')$	$\Delta\nu$	$\lambda_{obs.}$ (Å)	$\nu_{obs.}$ (cm^{-1})	$\nu_{calc.}$ (cm^{-1})	$(v'v'')$	$\Delta\nu$
5754	17379	17392	(0 5)	−13	5103	19596	19593	(4 1)	0
5731	17449	17471	(1 6)	−22	5083	19673	19675	(5 2)	− 2
5705	17528	17550	(2 7)	−22	5062	19755	19754	(6 3)	+ 1
5675	17621	17628	(0 4)	− 7	5041	19837	19832	(4 0)	+ 5
5654	17687	17707	(1 5)	−20	5021	19916	19911	(5 1)	+ 5
5625	17778	17786	(2 6)	− 8	5001	19996	19990	(6 2)	+ 6
5600	17857	17864	(0 3)	− 7	4982	20072	20069	(7 3)	+ 3
5574	17940	17943	(1 4)	− 3	4965	20141	20147	(5 0)	− 6
5551	18015	18022	(2 5)	− 7	4946	20213	20226	(6 1)	− 8
5527	18095	18100	(0 2)	− 5	4924	20309	20305	(7 2)	+ 4
5502	18175	18179	(1 3)	− 4	4903	20396	20384	(8 3)	+12
5479	18252	18258	(2 4)	− 6	4886	20467	20463	(9 4)	+ 4
5453	18339	18336	(0 1)	+ 3	4868	20542	20541	(7 1)	+ 1
5429	18420	18415	(1 2)	+ 5	4849	20623	20620	(8 2)	+ 3
5406	18498	18494	(2 3)	+ 4	4831	20700	20699	(9 3)	+ 1
5384	18574	18572	(0 0)	+ 2	4813	20777	20778	(10 4)	− 1
5360	18657	18651	(1 1)	+ 6	4794	20859	20857	(11 5)	+ 2
5339	18730	18730	(2 2)	0	4776	20938	20936	(12 6)	+ 2
5318	18804	18809	(3 3)	− 5	4759	21013	21014	(10 3)	− 1
5292	18896	18887	(1 0)	+ 9	4742	21088	21093	(11 4)	− 5
5270	18975	18966	(2 1)	+ 9	4725	21164	21172	(12 5)	− 8
5250	19048	19045	(3 2)	+ 3	4707	21245	21251	(13 6)	− 6
5230	19120	19124	(4 3)	− 4	4690	21322	21329	(11 3)	− 7
5209	19198	19202	(2 0)	− 4	4672	21404	21408	(12 4)	− 4
5188	19275	19281	(3 1)	− 6	4655	21482	21487	(13 5)	− 5
5167	19354	19360	(4 2)	− 6	4638	21561	21566	(14 6)	− 5
5142	19448	19439	(5 3)	+ 9	4621	21640	21644	(12 3)	− 4
5122	19524	19517	(3 0)	+ 7	4605	21716	21723	(13 4)	− 7

Thus we can confirm that the resonance radiation in the activation centre is responsible for the fluorescence of ZnS phosphors and the breadth of the fluorescence bands of ZnS phosphors is caused by the molecular vibration structure of the fluorescence spectra.

In conclusion, the author wishes to express his sincere thanks to Vice-Director B. Imamura of this institute for his generous help, and also to Prof. S. Mizushima of Tokyo Imperial University for his kind advices and encouragement.

Laboratory, Tokyo Shibaura Electric Co.
Mazda Division, Kawasaki.

Studies on Reactions Between Gas and Solid. VIII. The Mechanism of Nitrogenation of Calcium Carbide.

By Takeo AONO.

(Received February 24, 1941.)

Introduction. The chemical process of the nitrogenation of calcium carbide to calcium cyanamide, $CaC_2+N_2=CaCN_2+C$, is very much interesting not only for its technical importance but also for its complicity of chemical change itself. For the explanation of the mechanism of cyanamide formation and the action of its catalysts, many hypothetical theories have been proposed and discussed. The author intends here to review those theories and discuss this problem from his experimental results and reaction-dynamical considerations.

Reaction Velocity. It was found by the author,[1],[2],[3],[4],[5] and also by H. H. Franck and his co-workers[6] that, when calcium carbide was heated in vacuo at high temperature and nitrogen was suddenly introduced, the fixation of nitrogen by the carbide starts with very small velocity, which increases with the proceeding of the reaction to a maximum point. (See Fig. 1). This means that, for this reaction something like an initial activation is necessary either in side of carbide or in side of nitrogen.

The fact that the velocity increases with the proceeding of the reaction was explained by the author formerly[3] as the results of (1) liberation of heat of reaction, (2) liberation of nascent carbon, which activates the reaction, (3) formation of new crystal germs of $CaCN_2$, the boundary between which and CaC_2 will also favors the reaction.

It was also found by the author[2] that the velocity of nitrogenation is not directly proportional to the pressure of nitrogen, but follows the equation $-(dP/dt)=P/(aP+b)$. The temperature relations and the effect of size of grain of carbide and additional substances on the velocity were also determined experimentally and computed kinetically.[3],[4],[5]

Activation of Nitrogen. In 1933 J. Gelhaar[7] investigated that this reaction proceeded in nickel tubes twice as fast as in quartz tubes. It was said to be shown that the reaction velocity is directly proportional to the degree of ionization of the nitrogen, the values obtained being in close agreement with mathematical computations that are outlined. Because

(1) T. Aono, This Bulletin, **7** (1932), 143.
(2) T. Aono, *ibid.*, 247.
(3) T. Aono, *ibid.*, 274.
(4) T. Aono, *ibid.*, 287.
(5) T. Aono, *ibid.*, **16** (1941),
(6) Frank, Hochwald, Hoffman, *Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband*, (1931), 895.
(7) J. Gelhaar, *Teknisk Tidskrift Uppl. C. Kemi*, **63** (1933), 25, 37, 41, *Chem.-Ztg.*, **57** (1933) 242; *ibid.*, **57** (1933) 506; *C. A.* **27** (1933) 811, 4751.

of lack of the original paper of Gelhaar, the author cannot discuss his work, but these conclusions were said by Birger[8] to be based on misinterpreted observations, and the ionization theory invalid. According to Birger the true degree of ionization at 1000° C is normally about 10^{-32}, and in a Ni-tube it is even less, 10^{-54}. The increase in the reaction velocity with nickel tube is to be attributed to the ability of this metal to remove CO from the reaction chamber either by direct absorption or formation of $Ni(CO)_4$.

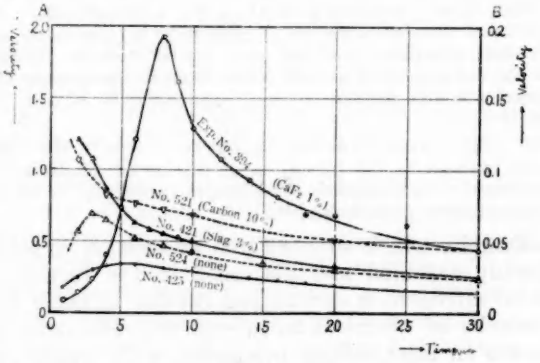


Fig. 1. Effect of catalysts on the velocity of nitrogenation.
Use scale A for full lines (at 1000°C)
and scale B for dotted lines (at 870°C).

The action of CO on calcium carbide at elevated temperatures was experimentally discussed by the author.[9] And the action of nickel on the nitrogen, containing CO as impurities, was also studied by the author,[10] the conclusion of which did not agree with that of Birger. Indeed carbon monoxide reacts with nickel at high temperature, but the nickel carbonyl, then formed, can not exist as such at these high temperatures; it breaks up instantly into Ni and CO again.

Nickel and iron have the action of decomposing acetylene, which is liberated from carbide and calcium hydroxide into its elements, C and H, at high temperatures.[9] This nature will play some rôle on the nitrogenation process.

Activation by Adsorption. Now we come to the second problem "adsorption theory" of the author. At the beginning of nitrogenation, it was found that the reaction velocity is commonly very small. This can be attributed to lack of reacting or adsorptive position on the side of carbide. Such state of carbide can be called "inactive". The assumption of the author that the formation of cyanamide and separation of fresh carbon will favor the reaction, and if an active carbon is previously added to the carbide, the reaction will begin with a greater velocity, have all been proved to be true by the author with the experiments.[2][3][4] (See Fig. 1.). Bredig's experiments[11][12] that sugar charcoal accelerates the

(8) Birger W, *Nordlander Tek. Tid. Uppl. C. Kemi*, **64** (1934), 9.
(9) T. Aono, *J. Electrochem. Assoc. Japan*, **9** (1941), 81, 83.
(10) T. Aono, Unpublished.
(11) G. Bredig, *Z. Elektrochem.* **13** (1907), 69.
(12) G. Bredig, W. Fraenkel, E. Wilke, *ibid*, **13** (1907), 605.

reaction, while powder of cokes has no effect, will also support this hypothesis, because the adsorptive power and activity of cokes is commonly very small compared with sugar charcoal.

The famous experiment of Moissan,[13] that pure CaC_2 does not react with nitrogen, can be attributed to lack of the initial adsorptive positions, which is necessary to introduce the reaction. Technical carbide contains always about 2% of free carbon, and beside this, the $Ca(OH)_2$, which is always found in varying quantities by absorption of atmospheric moisture by the carbide, reacts with carbide at elevated temperatures, separating carbon as a very fine powder on the surface of carbide.[9] $Ca(OH)_2=CaO+H_2O$, $CaC_2+H_2O(vap.)=CaO+C_2H_2$, $C_2H_2=2C+H_2$. Le Blanc and Eschmann[14] attributed this decomposition of carbide by heating to the catalytic action of nickel used in their experiments as the container of carbide. Their conclusion is not true, because the decomposition always occurs even in the absence of nickel. This unnecessity of nickel was also pointed out by P. Dolch,[15] V. Ehrlich[16] and also by Ruff and Förster.[17]

These carbon must always be acting an important rôle in starting the reaction.

An analogous example is the formation of nitride of alkali-earth metals from their elements, in case of which argon in the nitrogen forms a layer on the metals, and retards the reaction velocity remarkably.[18]

Another example, which support this adsorption hypothesis is that which was already reported and discussed in the former papers.[1],[5] The adsorption of nitrogen on carbon and carbide at these high temperatures will chiefly be of chemical nature or activated adsorption. This nitrogen will form an intermediate compound with carbide, say $CaC_2{\cdot}N_2$, which, being very unstable, will rapidly liberate off nitrogen again or change to the second compound $Ca(CN)_2$. This $Ca(CN)_2$ is also unstable at the nitrogenation temperature and changes to $CaCN_2$ and C, which will again act as catalysts.

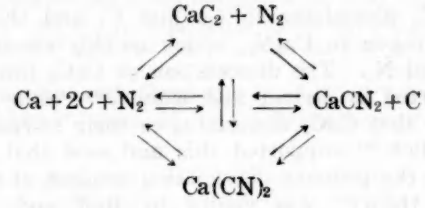
Formation of Cyanide. The formation of calcium cyanide as an intermediate product was verified by the author with the following experiment.

5.0372 g. of carbide (CaC_2=80.0%, without any catalyst), contained in a nickel tube was subjected to nitrogenation at 1000° C for 55 minutes by the method previously reported. It was then suddenly taken out and rapidly cooled in cold water. The results of analyses were: increase in weight=0.4236g=8.40%, residual CaC_2 in the product=55.5%, total N=7.40%, cyanamide N=5.96%, cyanide N=0.74%, insoluble N=0.23%.

The presence of cyanide in the cyanamide in small quantities had already been reported by Bredig.[11] H. Franck and his co-workers discussed the equilibrium $Ca(CN)_2 \rightleftarrows CaCN_2+C$ with their close experiments.[19] According to them $Ca(CN)_2$ is stable, when it is side by side with $CaCN_2$, only at above the melting temperature of the system (ordinarily about 1150°C in case of technical cyanamide), or under 400°C. At the intermediate temperatures $Ca(CN)_2$ soon decomposes into $CaCN_2$

(13) Moissan, *C. r.*, **118** (1894), 501.
(14) M. Le Blanc and M. Eschmann, *Z. Elektrochem.* **17** (1911), 20.
(15) P. Dolch, *Z. Elektrochem*, **26** (1920), 455.
(16) V. Ehrlich, *Z. Elektrochem*, **28** (1922), 529.
(17) O. Ruff and E. Förster, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **131** (1923), 321, 332.
(18) A. v. Antropoff, *Z. angew. Chem.* **44** (1931), 921; *Chem. Ztg.* **56** (1932), 424.
(19) H. H. Franck, W. Makkus and F. Janke, „Der Kalkstickstoff in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft," Stuttgart (1931).

and C. Many other works have been reported on this problem[20][21][22][23][24][25], and H. H. Frank and Kendler[26] proposed the following scheme for the nitrogenation equilibrium:



The formation of $Ca(CN)_2$ as the intermediate compound is thus a matter of no question.

Action of Catalysts. In 1909 G. Bredig[11] and his co-workers[12] studied the action of various substances on this nitrogenation, and objected to many explanatory hypotheses which had been offered by many persons at their time, such as "Oxydbildungstheorie", "Initialzündungstheorie", "auflockerunde Wirkungstheorie" and "Abdissoziationstheorie". They left however "Verflüssigungstheorie" as a plausible one. Ehrlich[16] reported that the system ($CaCN_2 = 75\%$, $CaO = 10\%$, $CaCl_2 = 15\%$) began to melt at about 820–900°C, while calcium cyanamide, prepared without any additions, sintered slightly at about 1100°C and became viscous fluid at 1200–1250°C. He concluded from his research that the catalytic action of $CaCl_2$ is to be attributed to the lowering of the melting point and depression of the vapour pressure and decomposition pressure of $CaCN_2$. H. Franck and Heimann[27] also measured the melting points of $CaCN_2$ with additional substances. According to them the melting point of $CaCN_2$ is 1180°C, the lowest eutectic point of $CaCN_2$-CaC_2-CaO system is 1146°C, and when CaF_2 is added to this system, the melting point lowers down to 953°C with 20% CaF_2, while the lowest melting point of CaC_2-CaO-CaF_2 system is 1070°C. They also came to the same conclusion with Ehrlich. J. Gelhaar,[7] on the contrary, reported that the melting point lowering of the mixtures due to additions has no relation to the reaction velocity.

The author has also perceived the lowering action of these salts, although CaF_2 has smaller effect on this point. Indeed their catalytic action can be attributed greately to those lowering actions, but as those lowering powers are not parallel to their catalytic powers, there must be something more left to consider.

Chemical explanations have also been given. Polzeniuss[28] tried

(20) O. Kühling and O. Berkold, *Z. angew. Chem.*, **22** (1909), 193.
(21) H. Ewan and T. Napier, *J. Soc. Chem. Ind.*, **32** (1913), 467.
(22) P. Askenasy and F. Grude, *Z. Elektrochem.*, **28** (1922), 131.
(23) H. H. Franck and C. Bodea, *Z. angew. Chem.*, **44** (1931), 379.
(24) H. H. Franck and R. Neubner, *Z. Elektrochem.*, **40** (1934), 693.
(25) G. Petersen and H. H. Franck, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **237** (1938), 1.
(26) H. H. Franck and W. Kendlery, *Z. Elektrochem.*, **45** (1939), 541.
(27) H. H. Franck and Heimann, *Z. Elektrochem.* **33** (1927), 469.
(28) Polzeniuss, *Chem. Ztg.* **31** (1907), 958.

to explain the action of salts, such as $CaCl_2$ and NaF, with their low melting points and high ionization constants, which favor the formation of his so-called intermediate compound Ca_3N_2. The formation of calcium nitride by this reaction was also supported by Krase and Yee,[29] who thought that CaC_2 dissociates to Ca and C, and this dissociated Ca combines with nitrogen to Ca_3N_2, which quickly changes to $CaCN_2$ by the action of C and N_2. The dissociation of CaC_2 into Ca and 2C had already been reported by Briner and Kühne,[30] while Erlwein and his co-workers[31] said that CaC_2 dissociates to their so-called "subcarbides" and carbon. Ehrlich[16] supported this and said that their subcarbide will be CaC, being the primary dissociation product of CaC_2 and $CaCN_2$. This "subcarbide theory" was denied by Ruff and Förster.[17] The existence of $(CaC)x$ is thus a matter yet undetermined.

The fact that the catalysts for nitrogenation of carbide have an action of decomposing CaC_2 and make it easy to combine with nitrogen was perceived by Erlwein and his co-workers.[31] Although their conclusion was objected by Ruff and Förster,[17] but Ehrlich and also Krase and Yee reported that $CaCl_2$ greatly accelerate the decomposition of CaC_2 by heating. The author[32] recognized the decomposition of CaC_2 when a piece of carbide was thrown into molten $CaCl_2$ or NaCl. One of the decomposition products was determined as carbon, while others are left yet as a matter of interesting problem to study. Of course it is difficult to say that this decomposition might not have been due to presence of traces of water remaining in the molten salts, though it was heated for a longer time.

It is known that calcium tends to monovalent at elevated temperatures. The action of CaF_2 and $CaCl_2$ on CaC_2 at their melting temperatures might be considered conveniently as follows:

$$3CaC_2 + CaCl_2 \rightleftarrows CaC : CCa + 4C^* + Ca_2Cl_2^* ,$$

or $$3CaC_2 + CaF_2 \rightleftarrows CaC : CCa + 4C^* + Ca_2F_2^* ,$$

and $$CaC : CCa + 2N_2 \rightleftarrows 2CaCN_2 + 2C^* .$$

Of course this is only an hypothetical explanation of the author and has no experimental proof. But we are able to say surely that the action of $CaCl_2$ or CaF_2 is not equal to that of active carbon and phosphorus slag, because the latter affect the reaction at the starting point, while the former accelerate the reaction only after it has begun. (Compare the curves in Fig. 1.)

This postulation has another support.

The reduction of metals from their oxides with calcium carbide was experimentally studied by the author. For example, magnesia was reduced with carbide by heating the mixture at 1000~1300° C in vacuum. Mg metal was distilled off, and carbon was set free.

$$MgO + CaC_2 = CaO + Mg + 2C.$$

(29) H. J. Krase and J. Y. Yee: *J. Am. Chem. Soc.*, **46** (1924), 1358.
(30) Briner and Kühne, *J. du four Electr.* **1913**, 137, *C. r.* **156** (1913), 620.
(31) Erlwein, Warth and Beutner, *Z. Elektrochem.* **17** (1911), 177.
(32) T. Aono, Reported before the meeting of Chemical Society of Japan in Feb. (1932).

For this reaction, which occurs between the two solids, addition of CaF_2 in 10–30% shows favorite action.[32] Matsuno, Uchino and Tsuda also obtained the same results.[33] They tested many other additions such as $AlF_3 \cdot 3NaF$, CoS, CuS, Fe_2S_3, $Ca(BO_2)_2$, but CaF_2 was recognized to be the only favorite catalyst in this reaction, all the others having negative effect. The effect of CaF_2 in this case must be attributed to its physical, such as melting point lowering, rather than chemical action upon the CaC_2–MgO system; it facilitates the reaction just like the nitrogenation of carbide.

Heat of Activation and Catalytic Power. From the velocity constants and their thermal relations, the apparent heat of activation for the reaction,

$$CaC_2+N_2=CaCN_2+C,$$

was determined by the author to be 58.6 Cal./mol. at 1000–1060°C. Above 1080°C, where the reaction proceeds very rapidly, the heat of activation decreases to 33 Cal./mol. in case of powdered carbide containing CaF_2 in 1%.[2] These values coincide with those which were determined recently by H. Franck and Endler[34] fairly well. They found the heat (at 950–1000°C) to be about 54 Cal./mol. for pure carbide (crystal structure I, II, III), 54 Cal./mol. for carbide containing sulphur, 40 Cal./mol. for carbide containing cyanamide nitrogen (melted together with $CaCN_2$) and 33 Cal./mol. for carbide containing CaF_2.

From the above figures we can recognize certainly the fact that the effective catalysts depress the heat of activation at temperatures where the catalysts play their rôle effectively.

Action of Carbon. In the earlier section of this paper, it was stated that the nascent carbon, liberated by the reaction, may act as a catalyser. It was found that addition of active carbon not only affects the reaction velocity, but also changes the character of the velocity curves of nitrogenation. (See Fig. 1.)

It was also pointed out by the author[4] that the slag of phosphorus furnace, having the composition P_2O_5=1.29, SiO_2=18.3, Fe_2O_3=1.75, Al_2O_3=16.55, total CaO=49.40%, had also catalytic action. It is very interesting that the slag has the same character as the active carbon (See Fig. I.). This can be explained by the fact that the slag, being oxides of metals, decomposes carbide as follows:

$$CaC_2+MO=CaO+2C^*+M,$$

Some kind of metals thus liberated, also with the nascent C*, may accelerate the reaction.

At temperatures of the nitrogenation CaC_2 and C will not react with each other, therefore the influence of C on the activity of CaC_2 must be of physical nature, such as adsorbing property due to the boundary surface action. The freshly separated carbon will not only sorbs nitrogen on its own surface, but also will give CaC_2 an active boundary, and thus the nitrogen will be activated to form $Ca(CN)_2$ with these surrounding carbide.

---

(32) G. Harada, T. Aono, I. Kobayashi, Report in the Denki-Kagaku-Kogyo- K. K. (1938).

(33) Matsuno, Uchino and Tsuda, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **42** (1939), 597.

(2) T. Aono, *loc. cit.* see also Landolt-Börnstein's Physikalische-Chemische-Tabellen, Eg. III C. (1936), 2892.

(34) H. H. Franck and H. Endler, *Z. physik. Chem.* **184** (1939), 127.

It is known that in case of "case-hardening" of steel, presence of nitrogen is effective for the carburization of iron with charcoal. Comparing this with the effectiveness of CN-compounds as carbonizers, it can be thought that nitrogen will be adsorbed by the carbon chemically and acts as a CN-compound to the surface of adjascent iron, giving carbon to it and setting nitrogen free again.

Analogous mechanism could be given in our case. Some of the nitrogen, which is adsorbed by carbon at these high temperatures, may react with CaC_2 (or its dissociated product, if there is any of such) to form $Ca(CN)_2$ or $CaCN_2$ and C.

Mathematical considerations. With the reaction scheme proposed by the author:

$$\underset{(N)}{N_2}+\underset{(S_0)}{CaC_2}\xrightarrow{k}\underset{(P)}{N_2}+\underset{(S)}{CaC_2}\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}}\underset{(\sigma)}{(CaC_2\cdot N_2)}\underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}}\underset{(\rho)}{Ca(CN)_2}\underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}}\underset{(\delta)}{CaCN_2}+C^*\ ,$$

Inactive Active Adsorption

the following equations were deduced previously,[5]

$$S=\frac{S_{i0}}{k_1P-k}\cdot e^{-kt}-\left(\frac{S_{i0}}{k_1P-k}-S_0\right)\cdot e^{-k_1Pt}\qquad\text{and}$$

$$-\frac{dN}{dt}=\frac{k_1(k_3-k)PS_0'}{K-k}\cdot e^{-kt}-\frac{k_1P(k_3-k_1P)(S_0'-S_0)}{k_2+k_3}\cdot e^{-k_1Pt}$$
$$-(k_1P+k_2)\left\{\sigma_0-k_1P\left(\frac{S_0'}{K-k}-\frac{S_0'-S_0}{k_2+k_3}\right)\right\}e^{-Kt}$$

Comparing the curves represented by these equations and those of experimentally found, we can find that the physical meanings of these equations give us fair agreement with the above considerations.

For example, the active carbon and phosphorus slag give considerably large values for S_0, which means that they are initial activators, and in presence of them the reaction begins with a larger velocity at once, while calcium fluoride gives no influence upon S_0. In the latter case S_0 is nearly equal to zero, and the reaction starts with nearly zero velocity.

On the contrary, calcium fluoride increases the velocity constants k_3 and k_5 and also the stability of $CaCN_2$, which means that it makes k_4 small and shifts the equilibrium to the right hand. Calcium chloride and sodium chloride increase k_3, k_5, k_6 simultaneously. These halogenides are not mere catalysts in this reaction.

As it was stated, the above equations represent mainly the earlier stage of the nitrogenation of powdered carbide at comparatively lower temperatures. For granular carbide, in case of which the reaction velocity is chiefly determined by penetration of nitrogen into the inner part from the surface, as was formerly studied by the author[3], the action of carbon

is negligible, while $CaCl_2$ and CaF_2 play an important rôle, depressing the melting points and reducing the chemical resistance of the reaction.

Classification of the Catalysts. Conclusively the author considers the action of catalysts to be quite different with each other. Active carbon and phosphorus slag favor the first stage of the nitrogenation, i. e. adsorption and activation of nitrogen, and makes the start of the reaction easy, (Class I.), while calcium fluoride favors chiefly the third stage, diminishing the resistance in the $CaCN_2$ formation, both chemically and physically, and also it keeps the cyanamide stable. (Class IV.).

The second stage, i.e. the formation of $Ca(CN)_2$ is favored by adding alkali- and alkali-earth-chlorides such as NaCl and $CaCl_2$. (Class II.). Of course these additions are not welcomed in industry, because they increase the contents of cyanide in the cyanamide, which is dangerous to our health.

$Ca(CN)_2$ and $CaCN_2$ formed by the reaction or co-melted previously with carbide, facilitate the cyanamide formation by activating the carbide (Class III), while CaS hinders the reaction by inactivation.

Some of the catalysts, mentioned above, have combined actions, affecting on two or three stages simultaneously, and cannot be confined to a definite class.

Summary.

In this paper the theories of nitrogenation of calcium carbide were summarized and discussed, and the mechanism of these catalytic action was explained.

1. The mechanism of nitrogenation was ascertained as follows:
   - I. activated adsorption of nitrogen on active positions of carbide, (at comparatively lower temperatures);
   - II. formation of an intermediate compound, $Ca(CN)_2$, temporarily,
   - III. breaking up of $Ca(CN)_2$ into $CaCN_2$ and C,
   - IV. further propagation of the $CaCN_2$—formation.
2. The action of catalysts can be classified also in four kinds:
   - I. catalysts which affect the adsorption of nitrogen on the carbide surface and make the start of the reaction easy, (active carbon or nascent carbon and carbon separating material such as phosphate-slag,)
   - II. catalysts which favor the cyanide formation as well as the procession of cyanamide formation, (alkali and alkali-earth chlorides), they also affect the equilibrium $Ca(CN)_2 \rightleftarrows CaCN_2+C$,
   - III. catalysts which activate the carbide and facilitate the cyanamide formation, ($Ca(CN)_2$ and $CaCN_2$ formed by the reaction or co-melted previously with the carbide; CaS being a negative catalyst in this class,)
   - IV. catalysts which accelerate the propagation of the reaction diminishing chemical resistance physically as well as chemically, (CaF_2, $CaCl_2$ etc.)

Of course some of these catalysts have combined actions affecting on two or three stages simultaneously.

3. The depression of melting points, heat of activation, dissociation pressure of the cyanamide and the CaC_2–$CaCN_2$ system by these catalysts were also discussed.
4. Some chemical interpretations for the action of some catalysts were also proposed, (hypothetically).

The Denki-Kagaku-Kogyo Kabushiki Kaisha.

Polymerisation of Tung Oil. IX. Comparison of Gelation Phenomena of Tung Oil and Oiticica Oil.

By **Monzi TATIMORI.**

(Received November 28, 1940.)

The main constituent of tung oil which is one of the most rapidly drying fatty oils, is the glyceride of *α*-eleostearic acid, and has three double bonds in conjugated form. Recently oiticica oil produced in South America has been found to have powerful drying nature as comparable to that of tung oil. The main constituent of oiticica oil is licanic acid and its constitution is believed to be $CH_3(CH_2)_3$ CH=CH CH=CH CH=CH $(CH_2)_4$ CO $(CH_2)_2$ COOH, and its unsaturated nature is considered similar to *α*-eleostearic acid, therefore the gelation tendency of oiticica oil also is supposed to be similar to tung oil. The author reported formerly about the results of gelation of tung oil and it is interesting to ascertain that the conclusion obtained from the study of tung oil concerning gelation may be applied to oiticica oil which has the similar constitution as tung oil.

Table 1. Constants of oiticica oil.

Density (15/15)	0.9771
Iodine value	148.9
Refractive index (20°C.)	1.5130
Acid value	4.93
Saponification value	183.7

Experimentals. In this experiment the following oiticica oil was used.

The characteristic constants of the fatty oils used are shown in Table 2.

Table 2.

Kind of oil	Density (15°C.)	Refractive index (20°C.)	Iodine value	Saponification value	Acid value
Japanese wood oil	0.9347	1.5037	155.4	196.0	3.2
Tung oil	0.9422	1.5185	168.5	180.0	6.9
Linseed oil	0.9329	1.4818	182.2	190.6	11.1
Soya bean oil	0.9247	1.4750	134.8	195.7	1.4
Camellia oil	—	1.4694	79.8	191.9	5.0

The method of determining the gelation times is the same as in the previous reports and the experiment was carried out at 270°C.

Table 3.

Added Substances (%)	Gelation time (t) (sec.)	$\frac{1}{t}\times 10^4$
(1) Tung oil*		
0	1291	7.75
20	1218	8.21
40	1138	8.79
60	1082	9.24
80	1030	9.71
100	970	10.31
(2) Linseed oil		
0	1290	7.75
5	1442	6.94
10	1639	6.10
15	1921	5.21
20	2260	4.43
(3) Soya bean oil		
0	1415	7.07
5	1630	6.13
10	1890	5.29
15	2258	4.43
20	2849	3.51
25	3960	2.53
(4) Camellia oil		
0	1199	8.34
5	1368	7.31
10	1620	6.17
15	1982	5.05
20	2497	4.01
(5) Stearic acid		
0	1209	8.27
2.5	1459	6.85
5.0	1877	5.33
7.5	2690	3.72
10.0	3889	2.52
(6) Cetyl alcohol		
0	1200	8.33
2.5	1470	6.80
5.0	1996	5.02
7.5	3295	3.05
10.0	4700	2.13
(7) Rosin		
0	1209	8.27
2.5	1250	8.00
5.0	1285	7.78
7.5	1344	7.44
10.0	1403	7.13

* The relations between gelation times and percent. of tung oil are shown in Fig. 1.

Table 3.—(*Concluded*)

Added Substances (%)	Gelation time (t) (sec.)	$\frac{1}{t}\times 10^4$
(8) 5° blown asphalt**		
0	1200	8.33
5	1132	8.83
10	1260	7.94
15	1609	6.21
(9) Japanese wood oil		
0	1120	8.93
20	1221	8.15
40	1350	7.41
60	1500	6.67
80	1697	5.89
100	1928	5.18

** The results are shown in Fig. 2.

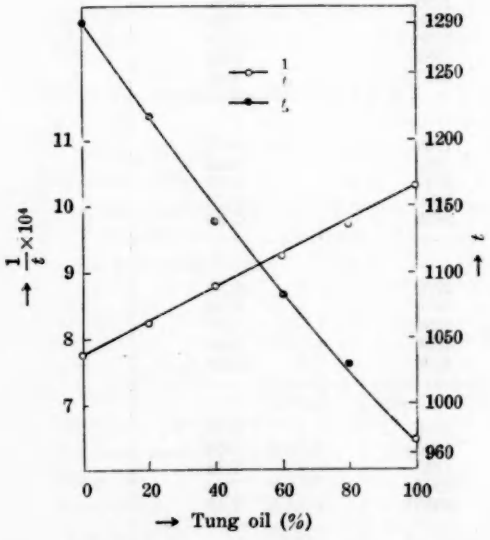


Fig. 1. The relation between gelation time and percentage of tung oil added.

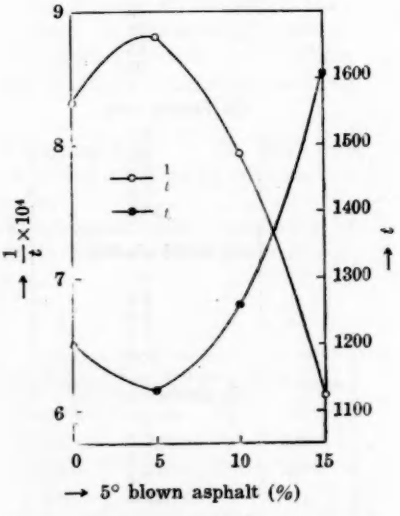


Fig. 2. The relation between gelation time and percentage of 5° blown asphalt added.

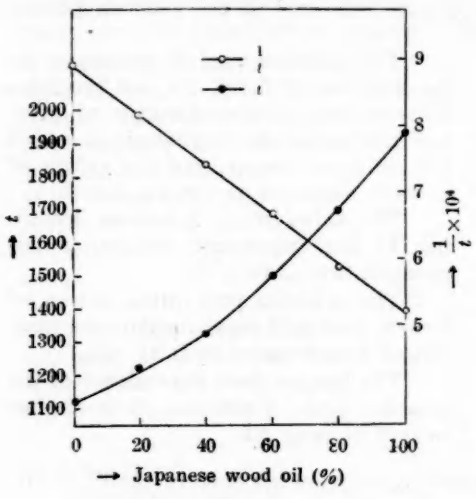


Fig. 3.

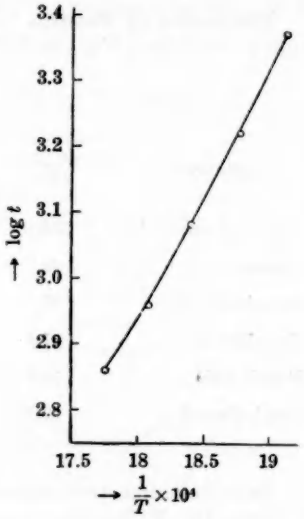


Fig. 4.

Relation between gelation times and temperatures. The gelation times of oiticica oil are shown in Table 4.

Table 4. Gelation time of oiticica oil.

Temp. (°C.)	Gelation time	$\frac{1}{t}\times10^4$	log t
250	2358	4.24	3.373
260	1660	6.02	3.220
270	1207	8.28	3.082
280	914	10.94	2.961
290	730	13.70	2.863

The relation between log t and $1/T$ is shown in Fig. 4.

The gelation times of the mixture of 50% of oiticica oil and 50% of tung oil are shown in Table 5.

Table 5.

Temp. (°C.)	Gelation time
250	2105
260	1383
270	989
280	745
290	595

The relations between gelation times and temperatures are shown in Fig. 5.

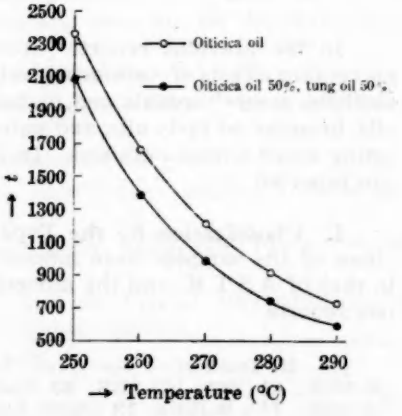


Fig. 5.

Discussion of Results. The general tendency of the gelation phenomena of oiticica oil is similar to that of tung oil.

Table 6.

Substances	x_∞ at 270°C. (%)
Japanese wood oil	236
Linseed oil	46
Soya bean oil	39
Camellia oil	37.5
Stearic acid	14.5
Cetyl alcohol	12.7

The gelation time is prolonged by the addition of fatty oils and the relations between the reciprocals of gelation times and the percentage of added fatty oils are linear, and the values of x_∞ were obtained by extrapolation.

The value of x_∞ increases according to the increasing degree of the unsaturation of fatty oil.

The gelation preventing action of stearic acid and cetyl alcohol are very strong as compared to fatty oils.

The temperature dependence of the gelation time of oiticica oil is similar to that of tung oil.

In conclusion, the author wishes to express his sincere thank to Dr. K. Baba, Dr. T. Yosioka, and Mr. K. Yokota for their kind guidance.

Laboratory of Hitachi Works, Hitachi Ltd.

Polymerisation of Tung Oil. X. Gelation of Tung Oil at High Temperature (Summarized Report).

By Monzi TATIMORI.

(Received November 28, 1940.)

In the previous reports[1] the author informed about the gelation preventing effects of various materials, such as fatty oils, fatty acids, fatty alcohols, several organic and inorganic reagents, bitumens, cooked drying oils, brominated fatty oils, and natural and synthetic resins etc., and interesting results were obtained. In this paper the summarised conclusions are reported.

I. Classification by the Type of Relation of $1/t-x$. The gelation times of the samples were measured by the method of test tube similar to that of A.S.T.M. and the numerical results were reported in the previous reports.

---

(1) M. Tatimori, *J. Soc. Chem. Ind.*, Japan, Supptl. Bd., **41** (1938) 39–41B; 100–102B; **42** (1939) 162–163B; **43** (1940) 102–104B; **43** (1940) 136–140B; 161–162B; 194–196B; This Bulletin, **13** (1938) 142; **15** (1940) 315, 474; **16** (1941) 16, 45, 51, 75, 82, 114.

The various types of relation of $1/t-x$ are shown in Fig. 1 and these could be classified in the next 8 classes:

(1) *Substances whose relations of $1/t-x$ are linear.* Greater part of the samples are included in this class. This class is noteworthy both from theoretical and industrial view point and the further discussion shall be given later.

Example: fatty oils, oxidised and polymerised linseed oil, oxidised perilla oil, fatty acids, fatty alcohols, paraffines, coumarone resin.

(2) *Substances which have no effect.*

Example: neutral salts and oxides, e.g. $BaCl_2$, NaCl, KCl, ZnO.

(3) *Substances of which gelation times increase more rapidly than the linear relation.* It is supposed that these materials have special actions upon tung oil, of which reaction products have gelation retarding action. At higher temperature than 300°C. many substances belonging to class (1) convert to this class.

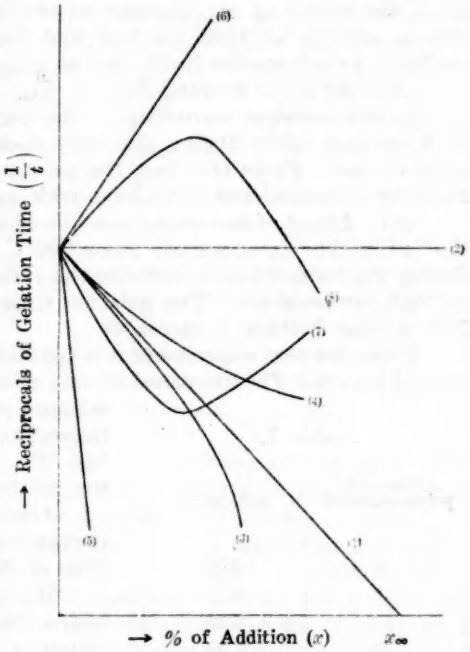


Fig. 1.

Example: glycerine, oleic acid monoglyceride, rosin.

(4) *Reverse of class (3).* The gelation retarding action of the substance decreases with the lapse of heating time, by the decomposion or vaporisation.

Example: β-naphthol, camphor, naphthalene.

(5) *Substances having very strong gelation retarding actions.* These substances act catalytically upon tung oil.

Example: sulphur, selenium, brominated fatty oils.

(6) *Substances having gelation accelerating actions.* These substances act catalytically upon tung oil.

Example: benzoyl peroxyde, tannic acid, gallic acid, pyrogallol, tartaric acid, metallic sodium.

(7) *Substances which act gelation retarding at little addition, but convert to gelation accelerating at increased addition.*

Example: succinic acid, citric acid.

(8) *Reverse of class (7).*

Example: α-naphthol, various bitumens.

II. General Consideration. Of the retarding nature of all substances the next could be concluded in common.

(1) *Effect of unsaturation.* In the addition of fatty oils and fatty acids, the values of x_∞ increase as the degree of unsaturation increases. This is anticipated from the fact that the unsaturated compound has the tendency to polymerise itself, and co-polymerise with the tung oil.

(2) *Effect of cooking degree.* Similarly the values of x_∞ of cooked drying oils increase according to the degree of cooking. This coincides with the fact when drying oils were cooked, they turned into gelatinous state at last. From this fact the gelation tendency of cooked drying oil could be estimated and these have wide application in industrial field.

(3) *Effect of secondary reaction at high temperature.* It is supposed that at higher temperature than 300°C. the secondary reactions occur during the measurement, because the relation of $1/t-x$ becomes irregular at high temperature. The gelation time shows a minimum value above 300 °C. and further it increases.

From the next experiment it is concluded that the cracking of glycerine radical occurs. The increased of acid value is shown in Table 1, when the mixture of 100 g. of tung oil and 100 g. of linseed oil was heated in a glass bottle at 310 °C. Acid value increased as proportion to the heating time.

Table 1.

Time of polymerisation (min.)	Acid value
0	4.56
5	6.21
10	6.93
15	7.32
20	7.93
25	8.34

The cracking products have gelation preventing action, therefore the gelation time of the system increases.

When fatty acids and alcohols were added, the minimum of gelation time was found at lower temperature than in the case of addition of fatty oils, and the temperature of minimum gelation time becomes lower as the amount of addition increases.

When fatty oils were heated at temperature higher than 200 °C. with fatty alcohols, fatty acids and esters the exchange of ester part occurred.[2] Thus the strong gelation preventing action of glycerine and oleic acid monoglyceride can be explained.

Beside these reactions the isomerisation of α-eleostearic acid by S, Se and brominated fatty oils is considered as the cause of strong gelation retarding action of the substances.

(4) *Solubility.* The irregularlity of relation of $1/t-x$ was observed when tung oil was heated by addition of less soluble substances such as polybasic acids. At the limiting case the added reagent often crystalysed out when the polymerisation of tung oil proceeded considerably.

III. Effect of Molecular Weight. The values of x_∞ of several substances which was considered not to react with tung oil are shown in Table 2.

(2) Norman, *Chem. Umschau*, **30** (1923) 250; Krumbhaar, "The Chemistry of Synthetic Coating Materials;" R. Oda, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, Supptl. Bd., **36** (1938) 755, 945.

Table 2.

Substances	Molecular weight	x_∞ (weight %)	x_∞ (mol %)
Tristearin	890	61.0	60.5
Camellia oil (triolein)	884	59.0	58.5
Stearic acid	284	33.0	59.2
Oleic acid	282	34.5	62.2
Olein alcohol	266	32.5	61.4
Cetyl alcohol	242	31.0	61.6
Oleic acid monoglycol	326	35.0	59.3
Oleic acid monoglyceride	356	24.0	40.8
Glycerine	92	10.5	52.5
Perilla oil	(878)	75.5	75.5

The values of x_∞ of first group, substances from tristearin to oleic acid monoglycol, are about 60%. The cause of gelation preventing action of these substances are considered as mechanical dilution.

Hitherto the special degelating actiton was considered as the nature of strong gelation preventing action of fatty acid, but from the author's opinion there is no special difference observed between fatty acid and oil, except their molecular weight. The molecular weight of fatty acid was 1/3 of that of fatty oil, therefore the gelation preventing action of fatty acid apparently is great when expressed by weight percentage.

Substance such as glycerine, whose value of x_∞ is less than 60%, has special chemical action, of which the reaction products have strong gelation preventing action; on the other hand substances whose value of x_∞ are greater than 60%, promote the gelation of tung oil due to co-polymerisation.

IV. Examination of Measured Gelation Time. As the gelation times of tung oil were measured by heating the sample taken in test tubes, they are affected by the conditions of measurement such as the dimensions of the apparatus, the volume of sample taken etc. The fatty oil itself is a complex mixture of glycerides of various fatty acids, therefore the absolute values obtained have no important meaning, but the results obtained in the same conditions can be used for the comparison of gelation preventing or accelerating actions of various substances.

As remarked above, in the case where the neutral substances soluble in tung oil were added to the oil, the relation between the reciprocals of gelation time and the amount of addition are linear. The value of x_∞ extrapolated, was experimentally shown to be a characteristic constant of the added substance and it is not affected by the measuring conditions. In order to ascertain this fact the measurements were carried out at 270°C. in the case of addition of linseed oil, by using two test tubes, one

being the ordinary, with length of 15.5 cm., diameter of 4.0 cm., the other being the specially made, its length 13.9 cm. and its diameter 0.8 cm. (this is very small as compared to the ordinary one), and the linear relations were observed and the values of x_∞ were 67%, in the both measurements.

But strictly speaking the gelation time thus observed contains some errors apparently; that is, it takes about two minutes for the sample taken in the measuring apparatus to attain the measuring temperature.

The temperature of the sample was measured by inserting the pyrometer junction in the sample and it was observed that within the first one minute the temperature rose rapidly above 200°C., but after this time the elevation of temperature became very slow. Strictly, the gelation time must be measured at constant temperature, therefore the correction term (α minutes), the ineffectual time during the rise of the temperature of the sample to the measuring temperature, should be subtracted from the apparent gelation time.

Now denoting the apparent gelation times of tung oil and of that added with other gelation preventing substance as t_0 and t_0', it was established from the observations that the next equation holds.

$$\frac{1}{t'} = \frac{1}{t_0'} - \frac{x}{C} \tag{1}$$

As C equals $t_0' \times x_\infty$, so it can be expressed as follows.

$$\frac{1}{t'} = \frac{1}{t_0'}\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right) \tag{2}$$

Taking t_0 and t, as the theoretical gelation time then $t_0' = t_0 + \alpha$, $t' = t + \alpha$ and

$$\frac{1}{t+\alpha} = \frac{1}{t_0+\alpha}\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right) \tag{3}$$

That is.

$$\frac{1}{t}\left(1 - \frac{\alpha}{t}\right) = \frac{1}{t_0}\left(1 - \frac{\alpha}{t_0}\right)\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right).$$

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{t_0}\left\{1 + \alpha\left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_0}\right)\right\}\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right)$$

$$= \frac{1}{t_0}\left(1 - \frac{\alpha x}{t_0 x_\infty}\right)\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right) \tag{4}$$

If we neglect the term $\frac{\alpha}{t}\frac{x}{x_\infty}$, the both equations (4) and (2) coincide.

Assuming $t_0 = 15$, $\alpha = 1$, $x_\infty = 0.5$, then the value of $\frac{\alpha}{t_0}\frac{x}{x_\infty}$ becomes as follows. The error increases as x increases, but the maximum value is about 5%. The term $\alpha x / t_0 x_\infty$ can be neglected, and by

Table 3.

x	$\alpha x / t_0 x_\infty$	Error (%)
0	0	0
0.1	1/75	1.3
0.2	2/75	2.6
0.3	3/75	4.0
0.4	4/75	5.3
0.5	0	—

using the theoretical gelation times we obtain the next formula.

$$\frac{1}{t}=\frac{1}{t_0}\left(1-\frac{x}{x_\infty}\right) \qquad (5)$$

Thus it is noticed that the above formula should have theoretical meaning.

V. Theoretical Deduction of Linear Relation of $1/t$ and x. For this purpose the content of polymerides in the tung oil gel should be known. From the result of Bolton[3] the next relation was obtained, $G=G_0\ (1-ax)$, where G denotes the content of polymerised tung oil in the gel, G_∞ that of 100% tung oil gel, x is the percent. of added substance, a is a constant.

From the study of the author[4] the polymerisation of tung oil proceeds as a bimolecular reaction.

$$\frac{dx}{dt}=K(a-x)^2$$

Now integrating the above formula, we have

$$\frac{G}{a(a-G)}=Kt \qquad (6)$$

Generally, when other substances were added to tung oil, then the value of a, K, G were changed, and consequently it results in various types of relation of $1/t$ and x.

Now we consider the case where the neutral substance was added. Assuming the amount of addition to be x, then $a=1-x$, and $G=G_0(1-ax)$, $K=K_0(1-\beta x)$, then

$$\frac{1}{t}=\frac{K_0}{G_0}\Big[(1-G_0)-\big\{A-a+(1+\beta)(1-G_0)\big\}x+\big\{(1+\beta)(1-a)$$
$$-a(1-G_0a)+(1-G_0)\beta\big\}\Big]x^2+\cdots\cdots \qquad (7)$$

By neglecting the higher term of x, we have

$$\frac{1}{t}=\frac{1}{t_0}-\frac{K_0}{G_0}\big\{2+\beta-a-G_0(1+\beta)\big\}x \qquad (8)$$

Thus the linear relation of (5) can be deduced theoretically.

VI. Polymeric Functionality and Gelation of Tung Oil. Carothers[5] and Bradley[6] classified the chemical reactions in the types of (m, n), from the number of reactive radicals of interacting molecules (functionality). In the reaction of (1, 1), (1, 2) and (2, 2) no gelation

(3) Bolton, *Analyst*, **51** (1926) 335.
(4) M. Tatimori, this Bulletin, **13** (1938) 142.
(5) Carothers, *Trans. Faraday Soc.*, **32** (1936) 39.
(6) Bradley, *Ind. Eng. Chem.*, **30** (1938) 689.

occurs, and the gelation occurs only in the reactions of (2, 3) or higher order reaction.

According to Carothers a general equation relating degrees of reaction (P), average degree of polymerisation (x) and functionality can be developed.

Let f=degree of functionality
N_0=number of monomer molecules initially present
Then N_0f=number of functions initially present
N=number of molecules after reaction has occurred.
$2(N_0-N)$=number of functions lost
$\frac{2(N_0-N)}{N_0f}$=fraction of functions lost =P= extent of reaction
obviously, N_0/N=average degree of polymerisation=x.

Hence,

$$P=\frac{2}{f}\left(1-\frac{1}{x}\right) \qquad (9)$$

This equation has interesting application in the gelation of tung oil.

Referring again to formula (9), if x is very large the second term disappears, and we have $P_\infty=2/f$, which tells us at what degree of reaction the molecular weight will become infinite (gelation occur), or where, in polyfunctional reactions, gelation will occur and inter molecular reaction cease.

It is supposed that the number of functionality f of α-eleostearic acid triglyceride is 6, but in the case of tung oil f=5.1 (6×0.85), then the value of P_∞ equals 0.40. That is, when tung oil turns to gelatinous state, at least 40% of the oil must be polymerised.[7] This fact coincides with the above experimental results which require for preventing the gelation of tung oil, 60% of other neutral substance should be added.

Summary.

(1) The summarized conclusions about the gelation of tung oil at elevated temperature are reported.

(2) The various types of relation of $1/t\sim x$ of added substances can be classified into 8 classes and the general consideration of gelation-retarding nature are given.

(3) The measuring method of gelation time are discussed and the formula of $1/t=1/t_0-ax$ is deduced from the polymerisation mechanism.

(4) The gelation phenomena of tung oil are considered from the theory of polyfunctionality and the value of x_∞ can be obtained from the formula $x_\infty=(1-p_\infty)=\left\{1-\lim_{x\to\infty}\frac{2}{f}\left(1-\frac{1}{x}\right)\right\}$ as 60%. This value coincides with the experimental fact.

(7) P_∞ can be obtained also by the following method,

$$\frac{5.1(100-x_\infty)+0\times x_\infty}{100}=2$$

In conclusions, the author wishes to expresses his sincere thanks to Prof. J. Samesima of the Tokyo Imperial University and to Dr. K. Baba, Dr. T. Yosioka and Mr. K. Yokota of this Works for their kind guidance.

Tung oil is one of the most important product of Chinese continent and hitherto was exported about 65,000 tons per year. Tung oil is the most unsaturated and quick drying fatty oils in the world, and the varnishes made from it have many excellent properties such as water proofness, acid and alkali proofness, and used for the important maschines, such as arms, motor-cars and electric maschines.

The Japanese industry nowaday has a tendency to mass production with the development of the Japanese economical block from the standpoint of "autalkie" of the East Asia, and the demand of the quick-drying varnishes increases more and more.

Therefore the study of tung oil will be increased in its importance.

Laboratory of Hitachi Works, Hitachi Ltd.

Polymerisation von Styrol in schwerem Alkohol.[1] (Ein Beitrag zum Mechanismus der Kettenpolymerisation von Styrol in Lösungen.)

Von **Tohiti YOSIDA** und **Toshizo TITANI.**

(Eingegangen am 6. März 1941.)

Inhaltsübersicht. Das Styrol wird in Lösung von schwerem Alkohol d.h. D-haltigem Alkohol thermisch polymerisiert und der Gehalt des dabei gebildeten Polystyrols an D dadurch bestimmt, dass man das Polymerisat, nachdem es entweder durch mehrmaliges Auswaschen mit Toluol oder durch langstündige Erwärmung (300°) im Vakuum vom anhaftenden Lösungsmittel d.h. vom Alkohol so weit wie möglich befreit worden ist, im Sauerstoffstrom bis zu Wasser verbrannt und der Gehalt des so gewonnenen Wassers an D genau bestimmt. Die Versuche werden unter Benutzung zweier Arten von schwerem Alkohol zweireihig ausgeführt. Die eine Art schwerer Alkohol enthält (praktisch) sämtliche D-Atome im Hydroxylradikal d.h. in direkt austauschbarer Form die andere dagegen im Äthylradikal also in nicht direkt austauschbarer Form. Der Gehalt des Wassers an D, das unter Verwendung dieser beiden Arten der schweren Alkohole gowonnen wurde, blieb aber innerhalb des Messfehlerbereiches immer derselbe, mindestens so lange als die D-Konzentration in den gesamten H-Atomen des verwendeten Alkohols dieselbe bleibt und der Versuch unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wird. Aus diesem Versuche wird deshalb geschlossen, dass erstens praktisch keine H-Atome des Styrolmoleküls während seines Polymerisationsprozesses genügend frei bis zur Austauschreaktion gegen die des Lösungsmittels gelockert werden und zweitens dass das Polymerisat einige Moleküle Alkohol an sich bzw. in sich ziemlich fest enthält. Auf Grund dieser Befunde wird der Mechanismus der Kettenpolymerisation des Styrols in Lösungen diskutiert.

---

(1) Vorläufig mitgeteilt in *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, **16** (1940), 33.

Einleitung. Die Polymerisation von Styrol kann nicht nur in Gasphase sondern auch in rein flüssiger Phase bzw. in Lösung von verschieden Arten des Lösungsmittels verlaufen. Die Reaktion kann weiter nichtkatalytisch als auch katalytisch ausgeführt werden. Aber in jedem Fall wird die Reaktion als eine Art Kettenreaktion aufgefasst. Der ganze Prozess der Kettenpolymerisation des Styrols kann deshalb gemeinsam mit der allgemeinen einfachen Kettenreaktion in drei Teilprozesse geteilt werden:[2]

(1) Kettenstart bzw. Keimbildungsprozess,
(2) eigentliche Polymerisation bzw. Kettenwachstumsprozess,
(3) Desaktivierung bzw. Kettenabbruchsprozess.

Obwohl jede Einzelheit dieser drei Teilprozesse noch nicht ganz einwandfrei aufgeklärt worden ist, liegt doch die Vermutung nahe, dass möglicherweise eine Lockerung der H-Atome in einem Styrolmolekül (beim Keimbildungsprozess) oder eine intra- bzw. intermolekulare Wanderung der H-Atome (beim Wachstums- und Abbruchsprozess) stattfinden kann. Falls dies wirklich der Fall wäre, dann liegt weiter die Möglichkeit vor, dass während der Polymerisation des Styrols die H-Atome des letzteren gegen die des Lösungsmittels ausgetauscht werden, wenn man die Reaktion in solch einem Lösungsmittel ausführt, das ein bzw. einige austauschbare H-Atome enthält. Unter dieser Voraussetzung wird die Reaktion von Koizumi und Titani[3] beim Vorhandensein von verdünntem schwerem Wasser sowie in Lösung von verdünntem schwerem Alkohol untersucht. Der Versuch wird dabei so ausgeführt, dass man den Gehalt des schweren Wassers bzw. schweren Alkohols an D vor und nach dem Versuch bestimmt und dadurch die eventuell wegen der Austauschreaktion zwischen dem Styrol und Wasser bzw. Alkohol stattzufindende Veränderung der D-Konzentration im letzteren ausfinding zu machen versucht. Bei diesem Versuch stellt sich aber heraus, dass der Gehalt des Wassers bzw. des Alkohols an D durch die darin stattfindende Polymerisation von Styrol kaum beeinflusst wird. Deshalb die Schlussfolgerung, dass praktisch keine H-Atome im Styrolmolekül bis zur Austauschreaktion gegen die des Lösungsmittels gelockert werden, wenigstens so lange als es sich um einen Keimbildungsprozess und daran folgenden Kettenwachstumsprozess handelt. Doch allein aus den damals gewonnenen Versuchsergebnissen können wir nicht ohne weiteres zu dem Schluss kommen, dass dieselbe auch beim zuletzt verlaufenden Kettenabbruchsprozess auftritt, weil bei diesem letzten Prozess jedes Styrolmolekül schon bis zu einem sehr grossen Kettenmolekül angewachsen ist und deshalb die eventuell durch den Austausch der H-Atome hervorgerufene minimale Veränderung der D-Konzentration im Lösungsmittel durch den Vergleich seines Gehaltes an D vor und nach dem Versuch sehr schwer ausfindig zu machen ist. Um auf diese letzt genannte Möglichkeit einzugehen, wird bei dem vorliegenden Versuche das Styrol in Lösung von möglichst konzentriertem schwerem Alkohol polymerisiert und nicht der Gehalt des Lösungsmittels d.h. des Alkohols

(2) Vgl. z.B. H. Mark, *Naturwiss.*, **25** (1937), 753. A Springer, *Kautschuk*, 1938, 3. G. V. Schulz, *Ergeb. exakt. Naturwiss.*, **17** (1938), 367.
(3) M. Koizumi und T. Titani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **13** (1938), 304.

sondern der des gebildeten Polystyrols an D genau gemessen, indem man das letztere bis zu Wasser verbrennt und dessen Gehalt an D schwebemetrisch bestimmt. Dabei bedienten wir uns zweier Arten der schweren Alkohole zum Versuch. Die eine Art schwerer Alkohol enthält alle seine D-Atome im Hydroxylradikal d.h. in direkt austauschbarer Form die andere dagegen im Äthylradikal also in nicht direkt austauschbarer Form. Die Herstellungsmethode jeder dieser Arten der Alkohole soll weiter unten bei jedem einzelnen Versuche beschrieben werden.

Versuchsmethode. Das zum Versuch verwendete Styrol wird durch die Trockendestillation der Zimmtsäure hergestellt. Etwa 2 ccm des so frisch hergestellten Styrols wird zusammen mit etwa 1 ccm schwerem Alkohol in einem Glasrohr eingeschmolzen[4] und bei 130°±1 etwa 22 Stunden lang stehen gelassen. Dann wird das Reaktionsgefäss bis zu Zimmertemperatur abgekühlt und das dabei abgeschiedene Polymerisationsprodukt, nachdem es auf die weiter unten zu beschriebene Weise möglichst vollständig vom Alkohol befreit worden ist, in einem Verbrennungsrohr unter Durchleitung von Sauerstoffgas bis zu Wasser verbrannt. Das so gewonnene Wasser, dessen Volumen durchschnittlich 0.5 ccm beträgt, wird nun, nachdem es unter Zusatz von $KMnO_4$ und Na_2O_2 bei 100° mehr als fünf Stunden lang erwärmt worden ist, durch viermalige Destillation im Vakuum gereinigt. Da aber alle diese Destillationen in einem abgeschlossenen Glasrohrsystem durchgeführt werden, geht fast kein Tropfen Wasser während dieses Destillationsprozesses verloren. Die Dichte und folglich der Gehalt dieses Wassers an D wird mit Hilfe eines kleinen Glasschwimmers bestimmt. Die Messgenauigkeit des Schwimmers liegt innerhalb ± 1 γ.

Der mittlere Polymerisationsgrad des in dem vorliegenden Versuche gewonnenen Polymers. Da jeder Polymerisationsversuch immer unter den möglichst gleich beibehaltenen Versuchsbedingungen durchgeführt wurde, darf der Polymerisationsgrad des Polymers während der ganzen Versuchsreihe als praktisch konstant angesehen werden. Aus diesem Grunde wird er deshalb durch einige Vorversuche von vornherein bestimmt. Die Messmethode beruht wie üblich auf der Beziehung (1) zwischen dem mittleren Molekulargewicht $\overline{M}$ des Polymers und der spezifischen Zähigkeit η_{sp} seiner Lösung in Benzol bei 25°:[5]

$$\overline{M} = \frac{1}{K_m} \frac{\eta_{sp}}{C} \qquad (1)$$

In dieser Gl. (1) stellt K_m eine Konstante[6] und C das sogenannte Grundmol des Styrols pro Liter dar. Einige Messresultate, die nach dieser Methode von dem unter den schon oben angegebenen Versuchsbedingungen gebildeten Polystyrol gewonnen wurden, geben wir in Tabelle 1 wieder.

(4) Dabei wird dass beladene Glasrohr nicht evakuiert; die Polymerisation wird also beim Vorhandensein von Luft ausgeführt.

(5) H. Staudinger, Ber., **63** (1930), 222.

(6) Nach dem neueren Versuch von G. V. Schulz (*Z. phys. Chem.*, B **44** (1939), 227) wird gefunden, dass die Grösse der Konstante K_m in Gl. (1) bis zu einem gewissen Grad durch den Verzweigungs- und folglich Polymerisationsgrad des Polymers beeinflusst wird. Aber wenn es sich um die grobe Abschätzung des Molekulargewichts des Polymers handelt und besonders wenn dies wie beim vorliegenden Fall nicht allzu gross ist, darf die Konstante K_m unabhängig von der Molekulargrösse des Polymers als genügend konstant angesehen werden.

Tabelle 1. Das mittlere Molekulargewicht $\bar{M}$ des in Alkohol bei 130° gebildeten Polystyrols.

Versuchsnr.	η_{sp}	C	K_m	$\bar{M}$
1	2.719	0.2521	0.00025	43140
2	2.760	0.2500	0.00025	44160

Der Polymerisationsgrad des in Rede kommenden Polymers beträgt also ungefähr 400 und enthält durchschnittlich 32000 Stück H-Atome in einem Molekül. Falls deshalb das eine H-Atom in einem Polystyrolmolekül gegen ein D-Atom des Lösungsmittels ausgetauscht würde, müsste das aus der Verbrennung dieses Polystyrols entstehende Wasser um 33 γ dichter als gewöhnliches Wasser sein.

Polymerisationsversuch in gewöhnlichem Alkohol. Um über den Fehlerbereich der vorliegenden Versuchsmethode Kenntnis zu gewinnen, wird der Versuch zunächst unter Verwendung von gewöhnlichem Alkohol ausgeführt. Das in der Lösung von gewöhnlichem Alkohol aber unter den sonst genau gleichen Versuchsbedingungen wie bei dem Hauptversuche polymerisiert gebildete Polystyrol wird sorgfältig bis zu Wasser verbrannt. Die Dichte des so gewonnen Wassers wird dann, nachdem es ebenfalls auf genau dieselbe Weise wie bei dem Hauptversuche (d.h. auf die schon oben beschriebene Weise) gereinigt worden ist, mit Hilfe eines kleinen Glasschwimmers bestimmt. Das so gewonnene und gereinigte Wasser zeigt sich aber immer um etwa 10 γ dichter als gewöhnliches Wasser, wie man dies aus Tabelle 2 ersieht. In dieser Tabelle bedeutet Polystyrol (g) die Gewichtsmenge des gebildeten Polystyrols in Gramm, H_2O (g) die des aus der Verbrennung dieser Menge des Polystyrols gebildeten und dann gereinigten Wassers und $\Delta s(\gamma)$ der in γ-Einheit gemessene Dichteüberschuss dieses Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber

Tabelle 2. Polymerisationsversuch in C_2H_5OH.

Versuchsnr.	Polystyrol (g)	H_2O (g)	$\Delta s(\gamma)$	Mittelwert von $\Delta s(\gamma)$
1	0.632	0.444	7.7	
2	0.520	0.351	10.5	9.7
3	0.861	0.599	11.0	

Die Annahme, dass diese Dichtezunahme des Wassers, das aus dem Versuch mit gewöhnlichem Alkohol gewonnen wird, von irgendwelchen flüchtigen Verunreinigungen herrührt, die während der Vakuumdestillation des Wassers bei seinem Reinigungsprozess hauptsächlich aus der Glaswand

der Destillationsapparatur hineingekommen sind, konnte u.a. aus dem in Tabelle 3 wiedergegebenen Kontrollversuch überzeugend wirken. Bei diesem Versuch wird nämlich etwa 0.5 ccm, d.h. das gleiche Volumen gewöhnliches Wasser wie das beim eigentlichen Polymerisationsversuch gewonnene genau wie dies, nachdem es unter Zusatz von $KMnO_4$ und Na_2O_2 fünf Stunden lang erwärmt worden ist, im Vakuum vier Mal nacheinander abdestilliert und dann die Dichte des so behandelten Wassers mit Hilfe des oben beschriebenen Glasschwimmers bestimmt. Sie war aber, wie in Tabelle 3 gezeigt wird, immer um etwa 5 bis 11 γ, durchschnittlich um 9 γ, dichter als gewöhnliches Wasser.

Tabelle 3. Dichteüberschuss der kleinen Mengen Wassers, das durch das Glasrohr im Vakuum vier Mal abdestilliert worden ist.

Versuchsnr.	1	2	3	4	5	6	7	Mittel
$\Delta s\,(\gamma)$	11.0	7.7	11.0	4.4	5.5	9.9	8.8	8.8

Wir haben deshalb beim eigentlichen Polymerisationsversuch, der offensichtlich unter Verwendung des schweren Alkohols durchgeführt wurde, den direkt gefundenen Dichteüberschuss $\Delta s\,(\gamma)$ des aus der Verbrennung des Polymerisationsprodukts entstandene Wassers dadurch korrigiert, dass man aus diesem immer 9 γ abzieht. Der so korrigierte Wert von $\Delta s\,(\gamma)$ wird in folgenden Tabellen mit dem Buchstaben $\Delta s_0\,(\gamma)$ ausgedrückt.

Polymerisationsversuch in 3.6%-C_2H_5OD. Der schwere Alkohol C_2H_5OD wird unter Benutzung der Austauschreaktion zwischen gewöhnlichchem Alkohol und schwerem Wasser hergestellt:

$$C_2H_5OH + HDO \rightleftharpoons C_2H_5OD + H_2O,$$

und mit Hilfe von gebranntem Kalk und metallischem Calcium von zugleich vorhandenem Wasser vollständig abgetrennt. Die atomare Konzentration von D im Wasser, das aus der Verbrennung des so hergestellten schweren Alkohols gewonnen wird, beträgt 3.6%. Da aber alle diese D-Atome, wie aus der oben angegebenen Herstellungsmethode ohne weiteres ersichtlich ist, lediglich im Hydroxylradikal enthalten sind, muss die D-Konzentration im Hydroxylwasserstoff des betreffenden schweren Alkohols um sechsmal so gross wie die oben angegebene d.h. 21.6% sein. Das Polymerisat, das in dieser Art schwerem Alkohol gebildet und davon grob abgetrennt worden ist, wird durch paarmaliges Auswaschen mit Toluol vom anhaftenden Alkohol möglichst vollständig befreit. Zu diesem Zweck wird das Polymerisat in eine Menge von Toluol ausgelöst und aus dieser Lösung wird das Toluol durch die Destillation im Vakuum abgetrennt. In der Praxis wird dieser Prozess drei bis fünfzehn Mal wiederholt und erst dann wird das Polymerisat bis zu Wasser verbrannt. Die Anzahl n in der

vierten Spalte der Tabelle 4 gibt diese Anzahl des Auswaschens mit Toluol an.

Tabelle 4. Polymerisationsversuch in 3.5%-C_2H_5OD.

Versuchsnr.	Polystyrol (g)	HDO (g)	n	Δs_0 (γ)	Mittel von Δs_0 (γ)
1	0.896	—	3	12	13
2	0.924	0.634	5	2	
6	0.501	0.327	5	23	
3	0.676	0.451	7	2	
5	0.552	0.382	7	19	
4	0.488	0.325	15	19	

Das so gewonnene und dann gereinigte Wasser, dessen Gewichtsmenge mit HDO(g) in der dritten Spalte der Tabelle 4 angegeben ist, zeigt sich durchschnittlich um 13 γ dichter als gewöhnliches Wasser, wie aus der zweitletzten und letzten Spalte der Tabelle ersichtlich ist, wo $\Delta s_0(\gamma)$ den auf die schon angegebene Weise korrigierten Wert des Dichteüberschusses anzeigt. Falls nun dieser Gehalt des Wassers an D tatsächlich von der Austauschreaktion herrührt, entspricht er etwa zwei Stück H-Atome in einem Polystyrolmolekül, die gegen die D-Atome des Alkohols ausgetauscht werden. Aber bevor wir zu diesem Schluss kommen, müssen wir noch auf die Ergebnisse der anderen Reihen der Versuche eingehen, die unter Benutzung von solch einer Art schwerem Alkohol durchgeführt wurden, dessen sämtliche D-Atome im Äthylradikal d.h. in nicht direkt austauschbarer Form enthalten sind.

Polymerisationsversuch in 11.5%-C_2H_4DOH. Der in diesem Versuch benutzte, sämtliche D-Atome lediglich im Äthylradikal enthaltende schwere Alkohol C_2H_4DOH wird dadurch hergestellt, dass man zunächst das gewöhnliche Acetaldehyd mit schwerem Wasserstoff unter Benutzung des Nickelkatalysators bis zum Alkohol reduziert und den Hydroxylwasserstoff des so gewonnenen schweren Alkohols CH_4DOD mit Hilfe der Austauschreaktion gegen gelöschten Kalk möglichst vollständig von D befreit:

$$CH_3CHO + D_2 = CH_4DOD$$

$$CH_4DOD + Ca(OH)_2 = CH_4DOH + Ca(OH)(OD).$$

Die atomare Konzentration von D im Wasser, das aus der Verbrennung des so hergestellten schweren Alkohols entsteht, beträgt 11.5% aber dieselbe im Hydroxylwasserstoff allein wird unterhalb 0.3% geschätzt. Die Versuchsergebnisse, die unter Verwendung dieser Art von schwerem Alkohol gewonnen wurden, sind in Tabelle 5 wiedergegeben, wo die letzte Spalte die Methode angibt, durch welche das gebildete Polymerisat von daran anhaftendem Alkohol befreit worden ist.

Tabelle 5. Polymerisationsversuch in 11.5%-C_2H_4DOH.

Versuchs-nr.	Polystyrol (g)	HDO (g)	Δs_0 (γ)	Bemerkung
1	0.996	0.669	50	Das gebildete Polystyrol wird mit Toluol dreimal gewaschen.
2	1.018	0.669	63	„ fünfmal „
3	0.708	0.487	48	„ zehnmal „
4	0.671	0.450	66	Nach dreimaligem Auswaschen mit Toluol wird das Polystyrol im Vakuum bei 150° sechs Stdn. lang erwärmt.
5	0.815	0.559	16	Nach fünfmaligem Auswaschen mit Toluol wird das Polystyrol im Vakuum bei 300° drei Stdn. lang erwärmt.

Die Versuche Nr. 1 bis 3 in Tabelle 5 zeigen an, dass das Polymerisat, das in dieser Art von schwerem Alkohol gebildet wird, sogar nach zehnmaligem Auswaschen mit Toluol noch einen nennenswerten Gehalt an D besitzt. Dies weist deutlich darauf hin, wie schwer die letzten Moleküle des an dem Polymerisat anhaftenden Alkohols durch blosses Auswaschen mit Toluol zu befreien sind. Bei dem nächsten Versuch Nr. 4 wird deshalb das gebildete Polymerisat, nachdem es mit Toluol dreimal ausgewaschen worden ist, im Vakuum bei 150° sechs Stunden lang erwärmt. Da aber der Gehalt des resultierten Wassers an D dadurch kaum abnimmt, wird beim letzten Versuch Nr. 5 die Erwärmungstemperatur bis auf 300° erhöht. Durch diese ziemlich gewaltsame Behandlung wird der D-Gehalt des Polymerisats erst bis zu etwa ein Drittel des oben gefundenen vermindert. Aber zugleich bemerkte man, wie das Polymerisat während der Erwärmung schon ziemlich schnell zu depolymerisieren begann.

Nach all diesem liegt die Vermutung nahe, dass die letzten paar Moleküle Alkohole ziemlich stark an dem gebildeten Polymermolekül angehäftet bzw. darin eingeschlossen sind. Eine einfache Rechnung zeigt, dass der oben bei Versuchen Nr. 1 bis 4 gefundene Wert von $\Delta s_0(\gamma)$ etwa zwei bis drei Stück Alkoholmolekülen entspricht, die an bzw. in einem Polystyrolmolekül angehäftet sind. Wir haben beim letzten Versuch mit 3.6%-C_2H_5OD gefunden, dass das Wasser aus diesem Versuch durchschnittlich um 13 γ dichter als gewöhnliches Wasser ist (vgl. Tabelle 4). Rechnet man diesen Wert von $\Delta s_0(\gamma)$ zu dem Fall um, wo die D-Konzentration im verwendeten Alkohol ebnso wie beim vorliegenden Versuch 11.5% beträgt, so ergibt sich ein Wert von 42 γ. Dieser stimmt aber mit dem beim vorliegenden Versuch Nr. 1 bis 4 unter Verwendung von 11.5%-C_2H_4DOH gewonnenen Wert von $\Delta s_0(\gamma)$ befriedigend überein. Daraus darf wohl geschlossen werden, dass praktisch keine H-Atome des Styrols während seines Polymerisationsprozesses gegen die des Alkohols ausgetauscht werden. Dieser Schluss wird weiter durch die unten angegebenen zwei Reihen der Versuche bestätigt, die ebenfalls unter Verwendung von zwei Arten der schweren Alkohole C_2H_5OD und C_2H_4DOH durch-

geführt wurden, doch der Gehalt dieser Arten der Alkohole an D war miteinander praktisch gleich und grösser als die oben benutzten.

Polymerisationsversuch in 10.4%-C_2H_5OD und in 9.8%-C_2H_4DOH. Der zu diesem Versuch benutzte 10.4%-C_2H_5OD wird, genau so wie schon oben angegeben wurde, durch die Austauschreaktion gewöhnlichen Alkohols gegen schweres Wasser während 9.8%-C_2H_4DOH durch die Verdünnung von reinem Äthyl-*d*-ol C_2D_5OH unter Zusatz von gewöhnlichem Alkohol hergestellt. Deshalb handelt es sich bei diesem letzteren Fall um ein Gemisch aus C_2D_5OH und C_2H_5OH, dessen gesamter Gehalt an D, d.h. die atomare Konzentration von D im daraus durch Verbrennung entstehenden Wasser, 9.8% beträgt. Der zur Bereitung dieses Gemisches verwendete reine Äthyl-*d*-ol C_2D_5OH wird aus dem von Norsk Hydroelektrisk bezogenen 99.6%-C_2D_5OD durch die Austauschreaktion gegen gelöschten Kalk gewonnen. Das Polymerisationsprodukt, das in diesen beiden Arten der schweren Alkohole gebildet wird, wird immer ohne weiteres, d.h. ohne es mit Toluol auszuwaschen, direkt im Vakuum bei 300° sechs Stunden lang erwärmt. Das auf diese Weise unter den möglichst gleich bleibenden Bedingungen vom Alkohol so weit wie möglich befreite Produkt wird im Strom von reinem Sauerstoff sorgfältig bis zu Wasser verbrannt und die Dichte des so gewonnen Wassers, nachdem es nach der schon oben angegebenen Methode gereinigt worden ist, schwebemetrisch bestimmt. Die letzten Spalten der Tabellen 6 und 7 geben den korrigierten (vgl. oben) Dichteüberschuss Δs_0 (γ) des so gewonnenen und gereinigten Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber an.

Tabelle 6. Polymerisationsversuch in 10.4%-C_2H_5OD.

Versuchs-nr.	Polystyrol (g)	HDO (g)	Δs_0 (γ)	Versuchs-nr.	Polystyrol (g)	HDO (g)	Δs_0 (γ)
1	0.833	0.570	8	5	0.399	0.277	20
2	0.977	0.680	16	6	0.681	0.471	23
3	0.679	0.474	9	7	1.077	0.743	10
4	0.701	0.487	20	8	0.991	0.683	23

Mittelwert von Δs_0 (γ) = 14.8±1.7.

Tabelle 7. Polymerisationsversuch in 9.8%-C_2H_4DOH.

Versuchs-nr.	Polystyrol (g)	HDO (g)	Δs_0 (γ)	Versuchs-nr.	Polystyrol (g)	HDO (g)	Δs_0 (γ)
1	0.578	0.405	16	9	0.984	—	31
2	0.668	0.462	13	10	0.926	0.650	14
3	0.864	0.601	11	11	1.002	0.703	27
4	0.888	0.615	13	12	0.803	0.565	12
5	0.808	0.564	27	13	0.875	0.611	9
6	0.634	0.442	15	14	0.561	0.388	15
7	0.641	0.441	17	15	0.923	0.644	6
8	0.516	0.364	11	16	1.061	0.736	6

Mittelwert von Δs_0 (γ) = 15.1±1.2γ.

Rechnet man den unterhalb jeder Tabelle angegebenen direkt gefundenen Mittelwert von $\Delta s_0(\gamma)$ zu dem Fall um, wo der Gehalt des benutzten Alkohols an D gerade 10% beträt, so ergibt er bei dem Versuch in Tabelle 6 $\Delta s_0(\gamma)$ (10% $-C_2H_5OD$) $=14.2\pm2$ γ und bei dem Versuch in Tabelle 7 $\Delta s_0(\gamma)$ (10% $-C_2H_4DOH$) $=15.4\pm2$ γ. Diese beiden Werte von $\Delta s_0(\gamma)$ stimmen aber innerhalb des Messfehlerbereiches ganz überein. Dadurch wird nämlich die oben angegebene Annahme weiter bestätigt, dass praktisch keine H-Atome im Styrolmolekül während seines Polymerisationsprozesses nicht genügend bis zur Austauschreaktion gegen die des Alkohols oder allgemein gesagt gegen die des Lösungsmittels gelockert werden. Der Dichteüberschuss von 2 γ des resultierten Wassers, der wohl innerhalb des Messfehlerbereiches der vorliegenden Versuche liegt, entspricht etwa einem in 32000 H-Atome, das gegen die des schweren Alkohols ausgetauscht wird. Da aber das bei dem vorliegenden Versuche gebildete Polystyrol, wie schon oben angegeben, durchschnittlich etwa 3200 H-Atome in einem Molekül enthält, kann die Anzahl der austauschbaren H-Atome nicht mehr als eins pro zehn Stück Polystyrolmoleküle sein.

Diskussion der Ergebnisse. Nach dem Versuch von Walters[7] wird gefunden, dass bei der Kettenpolymerisation von Formaldehyd in schwerem Wasser D_2O keine D-Atome im gebildeten α-Polyoxymethtylen eingebaut werden. Dieses Ergebnis wird von dem Verfasser durch die wahrscheinlichste Annahme gedeutet, dass keine H-Atome im Formaldehydmolekül während seines Polymerisationsprozesses ihre Bindung zu C-Atome aufgeben. Dieselbe Annahme liegt auch sehr nahe beim vorliegenden Fall für die Kettenpolymerisation von Styrol, weil wir keinen Austausch der H-Atome des Styrols bzw. Polystyrols gegen die des Alkohols gefunden haben. Auf Grund dieser Annahme wollen wir deshalb den Mechanismus der Kettenpolymerisation des Styrols näher bei Licht betrachten.

I. Keimbildungsprozess. Als den plausiblen Mechanismus für diesen ersten Schritt der Polymerisation kommen mindestens vier Möglichkeiten in Betracht:[8]

(1) Ein Monomermolekül wird in zwei Teile wie z.B. in ein freies Radikal und ein H-Atom gespaltet:

$$RCH{=}CH_2 \rightarrow RCH{=}CH- + H$$

(2) Aus zwei Monomermolekülen entstehen durch die Wanderung eines H-Atoms zwei freie Radikale:

$$2RCH{=}CH_2 \rightarrow -\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + -\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

(3) Durch die Vereinigung zweier Monomermoleküle entsteht ein freies Radikal:

$$2RCH{=}CH_2 \rightarrow -\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-$$

(7) W. D. Walters, *Z. phys. Chem.*, A **182** (1938), 275.
(8) G. V. Schulz, A. Dinglinger und E. Husemann, *Z. phys. Chem.*, B **43** (1939), 385. P. G. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937), 241.

(4) Durch das Zusammenstossen gegen das andere dritte Molekül M wird das Styrolmolekül angeregt und dadurch wird ein Polymerisationsfähiges angeregtes Monomermolekül $(RCH{=}CH_2)^*$ gebildet:

$$RCH{=}CH_2 + M \longrightarrow (RCH{=}CH_2)^* + M$$

Unter diesen vier Möglichkeiten sind die ersteren zwei (1) und (2) im Lichte der vorliegenden Versuchsergebnisse nicht so wahrscheinlich wie die anderen, weil nach diesen beiden Mechanismen eventuell die Austauschreaktion der H-Atome des Styrols gegen die des Lösungsmittels stattfinden kann. Als ebenso wenig wahrscheinlich kommt der dritte Mechanismus (3) aus dem energetischen Grund in Wegfall,[8] obwohl dieser Mechanismus keine Aufgebung der C-H-Bindung braucht und allein in diesem Punkt mit dem vorliegenden Befund der Nichtaustauschbarkeit der H-Atome des Styrols in Widerspruch steht. Auf diese Weise bleibt nur noch der zuletzt angegebene Mechanismus (4) als der wahrscheinlichste für den Keimbildungsprozess übrig. Danach wird nämlich die Polymerisationskette der Styrols durch die Bildung eines angeregten Monomermoleküls abgelöst.

II. Kettenwachstumsprozess. Als den Mechanismus dieses eigentlichen Polymerisationsprozesses sind mindestens zwei Möglichkeiten denkbar:[8]

(1) Das wachsende Polymermolekül ist eine Art freies Radikal. Es wächst dank seiner freien Valenzen nach dem Schema an:

$$\text{-CH(R)-}\cdots\text{-CH(R)-CH}_2\text{-CH(R)-CH}_2\text{-} + \text{CH(R)=CH}_2 \longrightarrow \text{-CH(R)-}\cdots\text{-CH(R)-CH}_2\text{-CH(R)-CH}_2\text{-CH(R)-CH}_2\text{-}$$

(2) Die andere Möglichkeit des Kettenwachstumsprozesses besteht darin, dass der wachsende Polymer an seinem einen Ende immer angeregt ist und an diesem angeregten Ende das weitere Monomermolekül verbindet:

$$\cdots\text{-}\overset{*}{\text{C}}\text{(R)=CH}_2 + \text{CH(R)=CH}_2 \longrightarrow \text{-CH(R)-CH}_2\text{-}\overset{*}{\text{C}}\text{(R)=CH}$$

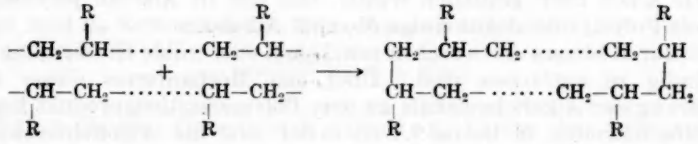
Da aber bei diesem letzteren Mechanismus (2) ein H-Atom von dem zu verbindenden Monomermolekül zu dem wachsenden Polymermolekül transportiert werden muss, erscheint er im Lichte der vorliegenden Versuchsergebnisse noch weniger wahrscheinlich als der erstere (1). Zu derselben Ansicht sind auch alle anderen Autoren durch ihre eigenen Versuche gekommen.[8]

III. Kettenabbruchsprozess. Unter den drei Teilprozessen der Kettenpolymerisation von Styrol ist dieser zuletzt verlaufende Abbruchsprozess am schwierigsten zu verstehen. Wir wollen deshalb unter den ziemlich vielen denkbaren Möglichkeiten nur folgende zwei in Betracht ziehen:

(1) Die freien Valenzen des wachsenden Polymers, falls er als eine Art freies Radikal aufgefasst werden kann, werden durch irgendeinen der

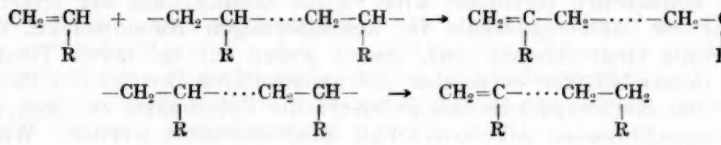
unten angegebenen Mechanismen abgesättigt und dadurch die Polymerisationskette abgebrochen.

(a) Ringschliessung. Diese kann entweder intermolekular, d.h. zwischen mehr als zwei Molekülen, etwa nach dem Schema:



oder intramolekular, d.h. zwischen der beiden Enden eines Riesenpolymermoleküls stattfinden.[9]

(b) Inter- bzw. intramolekulare Wanderung der H-Atome, wie etwa nach dem Schema:



Falls aber dieser letztere Prozess (b) wirklich massgebend ist, dürfte diese Wanderung der H-Atome, genau so wie dies Fredenhagen und Bonhoeffer[10] bei ihrem Studium über die Canizzarosche Reaktion angenommen haben, durch die Bildung einer lockeren Zwischenverbindung stattfinden,[11] weil sonst die in dem vorliegenden Versuch bestätigte Nichtaustauschbarkeit der H-Atome des wachsenden Polymers gegen die des Lösungsmittels schwer zu erklären ist.

(2) Das Wachstum des Kettenmoleküls kann aber auch bloss durch die immer weiter fortlaufende Polymerisationsreaktion verhindert werden, weil dadurch erstens der sterische Faktor des wachsenden Polymers d.h. die Aktivierungsentropie der Reaktion und zweitens die Konzentration des zurückbleibenden Monomers immer weiter abnimmt. Infolge dieser beiden Einflüsse nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion nach und nach ab und zum Schluss kann sie fast unmessbar so klein werden. Über den Endzustand des dabei resultierenden Polymerisationsprodukts können wir bis auf weiteres nichts Genaueres sagen. Aber unter den vielen denkbaren Mechanismen mag auch die Möglichkeit bestehen, dass das Polymerisationsprodukt bis zu einem gewissen Grad die Natur des freien Radikals behält. Diese Annahme, für deren Bestätigung offensichtlich noch weitere experimentelle Versuche erforderlich sind und dafür u.a. die thermochemische Untersuchung aussichtsreich sein dürfte, kann aber auch aus dem heutigen Zustand der Valenztheorie vielleicht nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden, wenn man u.a. die Tatsache ins Auge fasst, dass das Polymerisationsprodukt eine ungeheuer grosse Anzahl von π-Elekt-

(9) H. Dostal und H. Mark, *Angew. Chem.*, **50** (1937), 348.
(10) H. Fredenhagen und K. F. Bonhoeffer, *Z. phys. Chem.*, **A 181** (1938), 379.
(11) Dasselbe können wir auch von dem unter (2) beim Keimbildungsprozess und unter (2) beim Kettenwachstumsprozess hingewiesenen Mechanismus sagen.

ronen bzw. „Elektronen zweiter Art“[12] in einem Molekül enthält. Dank der von dieser grossen Anzahl Elektronen zweiter Art bewirkten Mesomerie kann das Polymermolekül trotz seiner ungesättigten Natur doch eventuell in einem befriedigend stabilen Zustand existieren.

Wie schon oben gefunden wurde, hält das in Alkohol polymerisiert gebildete Polystyrolmolekül einige Molekül Alkohol so fest an bzw. in sich, dass sie durch blosses Auswaschen mit Toluol oder milde Erwärmung nicht vollständig zu entfernen sind. Über den Mechanismus dieser festen Anlagerung der Alkoholmoleküle an dem Polymerisationsprodukt kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: entweder sind die Alkoholmoleküle im knäuelförmigen Riesenmolekül des Polymers mechanisch eingeschlossen oder sie sind an irgendwelchen Stellen des Polymermoleküls durch seine Residualvalenz halbchemisch verbunden. Mit jeder dieser Annahmen können wir die gefundene Tatsache wohl erklären, dass der Gehalt des Polymerisationsprodukts an Alkohol durch starke Erwärmung des ersteren beträchtlich verringert wird. Falls nämlich nach der ersteren Annahme die Alkoholmoleküle im knäuelförmigen Riesenmolekül des Polymerisats eingeschlossen sind, nimmt wegen der bei hohen Temperaturen immer heftiger werdenden „intramolekularen Brownschen Bewegung“[13] des Kettenmoleküls des Polymers die Gelegenheit zu, dass die darin eingeschlossenen Alkoholmoleküle ausgeschleudert werden. Wenn dagegen, wie zweitens angenommen wird, die Alkoholmoleküle an dem Polystyrolmolekül halbchemisch verbunden sind, muss die Anzahl der Alkoholmoleküle mit steigender Temperatur stark zunehmen, die dank ihrer thermischen Schwingung vom Polystyrolmolekül abgerissen werden. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, ist weiterhin noch eine eingehende Untersuchung über die Beziehung zwischen dem Polymerisationsgrad des gebildeten Polymers und dessen Gehalt an (schwerem) Alkohol erforderlich.

Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakuzyutu-Sinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeit) sowie der Hattori Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit unseren wärmsten Dank aussprechen.

Osaka-Teikoku-Daigaku
Rigaku-bu
Kagaku-Kyositu
(Chemisches Institut der wissenschaftlichen Fakultät der Kaiserlichen Universität Osaka.
und
Siomi Rikagaku Kenkyu-syo
(Siomi Institut für physikalische und chemische Forschung)

---

(12) E. Hückel, *Z. Elektrochem.*, **43** (1937), 752, 827.
(13) Vgl. E. Jenkel, *Z. Elektrochem.*, **45** (1939), 206.